ARTICLES PRINCIPAUX

recouvrant en partie

la THÈSE présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

enregistrée au C.N.R.S. sous le nº : A.O.7890

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

# ÉTUDE PAR EFFET MOSSBAUER DE COMPOSÉS IONIQUES FERREUX ET FERRIQUES

François VARRET

Soutenue le 12 Décembre 1972
devant la Commission d'examen composée de :

| | |
|---|---|
| Président | A. HERPIN |
| Examinateurs | A. AUTHIER |
| | P. IMBERT |
| | J. WINTER |
| | Mme F. HARTMANN |

TABLE DES MATIERES


| | | Pages |
|---|---|---|
| INTRODUCTION | - | 1 |
| CHAPITRE I | - CONDUITE DE L'ETUDE DES COMPOSES FERREUX | 14 |
| | tableau synoptique des composés étudiés | 24-25 |
| CHAPITRE II | - CALCULS DE CHAMPS CRISTALLINS POUR LE TERME FONDAMENTAL $^5D$ DE L'ION FERREUX | 27 |
| CHAPITRE III | - METHODE DE CALCUL DES OPERATEURS ET DES PARAMETRES HYPERFINS POUR L'ION FERREUX | 39 |
| CHAPITRE IV | - AJUSTEMENT DES SPECTRES MÖSSBAUER | 45 |
| CHAPITRE V | - ANALYSE DE DISTRIBUTIONS DE CHAMPS HYPERFINS : EXEMPLE DE $ZnFe_2O_4$ (publié en anglais à Phys. Stat. Sol. b, 43, 723 (1971)) | 52 |
| CHAPITRE VI | - ETUDE DE L'ION FERREUX DANS LE SITE B DE SPINELLES : $GeFe_2O_4$, $GeCo_2O_4$ et $GeNi_2O_4$ (soumis au J. Appl. Phys.) | 65 |
| CHAPITRE VII | - ETUDE D'UN MONOCRISTAL DE $KFeF_3$ SOUS CONTRAINTE (en anglais, soumis à Physica Status Solidi b) | 83 |
| CHAPITRE VIII | - ETUDE DE LA BRIARTITE : $Cu_2FeGeS_4$ (soumis au J. Phys. Chem. Solids) | 95 |
| CHAPITRE IX | - ETUDE DES FLUORURES HYDRATES $\beta FeF_3,3H_2O$ ; $FeF_3,H_2O$ ; $Fe_2F_5,7H_2O$ et $FeF_2,4H_2O$ (soumis au Journal de Physique) | 108 |
| CHAPITRE X | - ETUDE DE MONOCRISTAUX DE FLUOSILICATE FERREUX SOUMIS A UN CHAMP MAGNETIQUE INTENSE | 127 |


APPENDICE (articles publiés) :


A = ETUDE DE $FeSb_2O_4$ PAR EFFET MÖSSBAUER : Solid State Comm. 6, 889 (1968)

B = $Fe^{2+}$ IMPURITIES, ISOLATED AND IN PAIRS, IN ZnS AND CdS STUDIED BY THE MÖSSBAUER EFFECT : J. Phys. Chem. Solids 32, 2091 (1971)

C = ETUDE PAR EFFET MÖSSBAUER DE L'ION $Fe^{2+}$ EN SYMETRIE TRIGONALE DANS LES COMPOSES DU TYPE $(Fe,M)_2\ Mo_3O_8$ ... : J. Physique 33, 549 (1972)

D = OBSERVATION OF A FIRST-ORDER ANTIFERRO-PARAMAGNETIC TRANSITION IN $ZnCr_2O_4$ AND $MgCr_2O_4$ : Proceedings Mössbauer Conf.Tihany (1969).

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Classification
*Physics Abstracts*
18.00 — 18.20

# ÉTUDE PAR EFFET MÖSSBAUER DE L'ION $Fe^{2+}$ EN SYMÉTRIE TRIGONALE DANS LES COMPOSÉS DU TYPE $(Fe, M)_2Mo_3O_8$ (M = Mg, Zn, Mn, Co, Ni) ET PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE $(Fe, Zn)_2Mo_3O_8$

F. VARRET, H. CZESKLEBA (*), F. HARTMANN-BOUTRON (**)
et P. IMBERT

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, BP n° 2, 91-Gif-sur-Yvette, France

(*Reçu le 20 décembre 1971*)

**Résumé.** — Dans les composés considérés, isomorphes de $Zn_2Mo_3O_8$, les cations divalents $Fe^{2+}$ et $M^{2+}$ se répartissent dans des sites octaédriques ou tétraédriques de symétrie trigonale.

L'occupation des différents sites, ainsi que les propriétés électroniques et magnétiques des ions $Fe^{2+}$ dans chacun des sites ont été déduites de l'étude par effet Mössbauer. L'interprétation des résultats à partir d'un modèle de champ cristallin a montré l'importance du terme trigonal d'ordre 4 du potentiel cristallin agissant sur l'ion ferreux, particulièrement en site tétraédrique.

Les transitions et structures magnétiques des composés de la série $(Fe, Zn)_2Mo_3O_8$ ont été étudiées expérimentalement par effet Mössbauer et les résultats, joints à ceux obtenus par ailleurs en diffraction neutronique, sont en accord satisfaisant avec les prévisions des calculs précédents ; le signe du champ interne a été confirmé expérimentalement dans $FeZnMo_3O_8$.

**Abstract.** — In the compounds studied, isomorphous with $Zn_2Mo_3O_8$, the divalent $Fe^{2+}$ and $M^{2+}$ cations are located in trigonal sites with tetrahedral and octahedral coordination.

Mössbauer investigations enabled us to determine the occupancy of the two kinds of sites, as well as the electronic and magnetic properties of the $Fe^{2+}$ ions in these sites. By interpretating our results in terms of a crystalline field acting on the $Fe^{2+}$ ions, we pointed out a large fourth-order trigonal term in the crystalline potential, particularly in the tetrahedral sites.

Transition temperatures and magnetic structures in the series $(Fe, Zn)_2Mo_3O_8$ have been studied by the Mössbauer technique ; the results, as well as some other measurements by neutron diffraction, agree with predictions of the crystalline field calculations ; the expected sign for the hyperfine field in $FeZnMo_3O_8$ has been confirmed experimentally.

**Introduction.** — Les propriétés électroniques de l'ion $Fe^{2+}$ en symétrie trigonale ont déjà été étudiées par effet Mössbauer dans des sites octaédriques : $FeCl_2$ [1], $FeCo_3$ et $FeSiF_6$, $6H_2O$ [2], $GeFe_2O_4$ [3]. Il n'y a pas eu à notre connaissance d'étude de champ cristallin pour des ions $Fe^{2+}$ situés dans des sites tétraédriques trigonaux dont la symétrie locale s'écarte nettement de la symétrie cubique : nous avons montré par exemple que le champ cristallin agissant sur des ions $Fe^{2+}$ dilués dans la variété hexagonale de ZnS diffère très peu de celui qui existe dans la variété cubique [4].

Le composé $Fe_2Mo_3O_8$ [5], qui possède la même structure cristallographique que $Zn_2Mo_3O_8$ ([6], groupe d'espace $P6_3$ me) contient des ions ferreux en quantités égales dans deux types d'environnement, tétraédrique et octaédrique ; tous deux sont trigonaux (groupe ponctuel $C_{3v}$). Un élément de simplicité remarquable de cette structure provient du fait que la direction de l'axe trigonal local est commune à tous les sites, alors que par exemple dans les spinelles cubiques les axes trigonaux locaux des sites octaédriques se répartissent suivant quatre directions différentes. On s'attend donc à observer par effet Mössbauer un gradient de champ électrique axial dans les 2 sites suivant la direction de l'axe trigonal du cristal.

Il existe également d'autres cristaux isomorphes, de formule $M_2Mo_3O_8$, M désignant un cation divalent qui, outre $Zn^{2+}$ et $Fe^{2+}$ peut être $Mg^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cd^{2+}$ [6]. On dispose ainsi, par substitution partielle de $Fe^{2+}$ à un autre cation $M^{2+}$, d'une variété de composés offrant, comme dans les spinelles, une grande diversité dans l'occupation des 2 types de sites, et accessibles à l'étude par effet Mössbauer sur le fer 57 [7]. Dans ces composés les différents ions, $Mo^{4+}$, $O^{2-}$, $M^{2+}$, sont disposés en plans parallèles, tous perpendiculaires à l'axe trigonal. Dans leurs plans les ions $Mo^{4+}$ sont répartis en groupes de 3 ions formant un triangle équilatéral où s'exercent de fortes liaisons métalliques, et sont

(*) Faculté des Sciences de Montpellier, Laboratoire de Chimie des Solides, Place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier.
(**) Laboratoire de Physique des Solides associé au CNRS, Université de Paris-Sud, 91-Orsay.

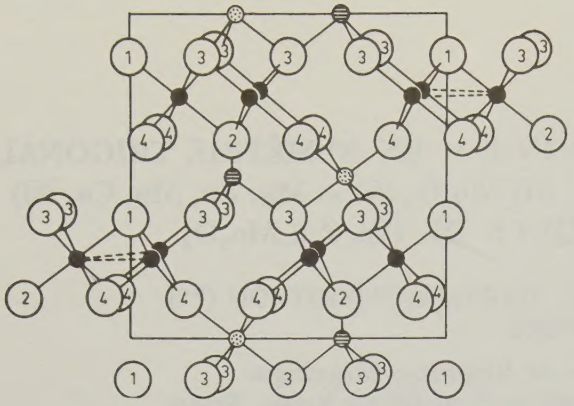

FIG. 1. — Structure cristalline de $Zn_2Mo_3O_8$ (d'après [6*a*], avec l'aimable autorisation des auteurs et de l'éditeur)

▨ $Zn^{2+}$ en site tétraédrique
◍ $Zn^{2+}$ en site octaédrique
● $Mo^{4+}$
○ $O^{2-}$.

diamagnétiques [8] ; aussi les interactions magnétiques ne peuvent-elles provenir que des ions $M^{2+}$. Les cations $M^{2+}$ sont disposés dans des plans où chaque cation octaédrique est entouré de trois voisins tétraédriques, et réciproquement (Fig. 1).

L'effet Mössbauer nous a permis d'étudier les propriétés électroniques du $fer^{2+}$ dans ces composés (à l'exception de ceux contenant Cd, non préparés), et ainsi d'interpréter comme dans le cas des spinelles [3] certaines propriétés magnétiques qui peuvent s'en déduire simplement [9]. Nous indiquons d'abord le mode de préparation de ces composés [Partie I] et les conditions expérimentales [Partie II] ; puis nous étudions la répartition du $fer^{2+}$ dans les deux sites, à partir des spectres Mössbauer [Partie III], en montrant dans la série $(Fe, Zn)_2Mo_3O_8$ comment les effets de voisinage peuvent conduire à des évaluations précises de cette répartition. Dans la partie IV nous interprétons la variation du couplage quadrupolaire $e^2 qQ/2$ dans les composés $Fe_2Mo_3O_8$, $FeZnMo_3O_8$, $Zn_2Mo_3O_8$ et $Ni_2Mo_3O_8$ dopés en $^{57}Fe$ dans un modèle de champ cristallin dont nous discutons les résultats. Certaines propriétés telles que l'anisotropie magnétique des ions $Fe^{2+}$ et les caractéristiques du champ interne sont déduites [Partie V] des schémas de niveaux ainsi obtenus. Dans la partie VI les propriétés magnétiques de la série de composés $(Fe, Zn)_2Mo_3O_8$ sont étudiées par effet Mössbauer et interprétées, ainsi que certains résultats de diffraction de neutrons [10], à la lumière des calculs précédents ; ainsi l'orientation et le signe du champ interne observé dans $FeZnMo_3O_8$ sont-ils conformes aux prévisions du paragraphe V.

I. **Préparation des échantillons.** — Pour obtenir les composés de formule générale $Fe_{2-x}M_xMo_3O_8$, nous avons utilisé les mélanges réactionnels suivants [7] :

*a*) $Fe_2O_3$, MO, Mo, $MoO_3$ (M = Zn, Fe),
*b*) $Fe_2O_3$, M, MO, $MoO_2$ (M = Zn),
*c*) Fe, M, $MoO_2$, $MoO_3$ (M = Co, Mn),
*d*) Fe, MO, $MoO_2$, $MoO_3$ (M = Mg, Ni).

Nous avons dû employer dans certains cas un léger excès de molybdène *a*) ou de métal M *b*), ou un léger défaut de $MoO_2$ (réactions *c* et *d*) pour éviter la présence d'impuretés de $MoO_2$ ou de fer trivalent. Parmi tous les produits préparés (indiqués au tableau I) certains sont dopés en $^{57}Fe$ à une concentration correspondant à la formule $^{57}Fe_{0,04}M_{1,96}Mo_3O_8$. Tous les autres détails de la préparation (comme l'obtention des produits de départ) sont donnés dans la référence [7].

Les poudres pesées sont mélangées et broyées dans un mortier d'agathe, comprimées en pastilles et chauffées en tube de silice scellé sous vide, vers 1 000°-1 050 °C pendant 2 à 3 jours.

Les diagrammes de diffraction aux rayons X [7] ont permis de vérifier la pureté de ces produits et de calculer les paramètres a et c de la maille hexagonale.

II. **Conditions expérimentales.** — Le spectromètre Mössbauer utilisé a été décrit précédemment [11]. Nous relevons systématiquement les spectres correspondant aux deux pentes du signal de vitesse triangulaire et symétrique ; l'addition de ces spectres permet d'éliminer la courbure du fond continu, souvent fort gênante lors de l'ajustement des spectres. Nos échantillons, en poudre (mélangés à de la poudre de rilsan) sont maintenus entre deux feuilles de mylar aluminisé ; nous avons évité au maximum l'emploi de feuilles d'aluminium qui sont souvent contaminées par le fer, ainsi que l'emploi de liants comme l'araldite qui introduisent à froid des contraintes auxquelles $Fe^{2+}$ peut être particulièrement sensible [4]. Les sources sont de $^{57}Co$ sur du cuivre.

L'ajustement des spectres est fait à l'ordinateur IBM 360-91, par itération suivant un critère de moindres carrés [41] ; le programme d'ajustement [12] calcule l'énergie et l'intensité des transitions nucléaires, au besoin en diagonalisant la matrice des niveaux hyperfins nucléaires, en fonction de paramètres hyperfins tels que le gradient de champ électrique avec son paramètre d'asymétrie, le champ hyperfin et les angles (1) de l'orientation relative de ce champ hyperfin et du gradient de champ électrique. Ce sont ces paramètres hyperfins qui sont directement ajustés ainsi que le déplacement isomérique, la largeur des raies (supposées Lorentziennes), l'intensité totale du spectre et le niveau hors d'absorption. Le temps nécessaire dépend du nombre de paramètres demandés, il est généralement inférieur à une seconde par passage. Le grand avantage de cette méthode directe est qu'elle utilise les informations expérimentales contenues

(1) Dans l'état actuel du programme l'orientation du champ hyperfin est limitée aux plans principaux du gradient de champ électrique.

TABLEAU I

*Résultats de l'ajustement des spectres Mössbauer de $^{57}Fe$ dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) des composés $(Fe, M)_2Mo_3O_8$ à température ambiante*

| Nature des cations divalents | $IS_A$ mm/s | $\Delta E_A$ mm/s | $\Gamma_A$ mm/s | $P_A$ | $IS_B$ mm/s | $\Delta E_B$ mm/s | $\Gamma_B$ mm/s | $P_B$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Zn_2$ dopé $^{57}Fe$ | | | | | 0,843 | 0,621 | 0,250 | (100) |
| $Fe_{0,5}Zn_{1,5}$ | | | | | 0,848 | 0,645 | 0,256 | (100) |
| $Fe_{0,85}Zn_{1,15}$ | | | | | 0,838 | 0,693 | 0,292 | (100) |
| FeZn | | | | | 0,838 | 0,708 | 0,286 | (100) |
| $Fe_{1,15}Zn_{0,85}$ | | | | | 0,831 | 0,750 | 0,328 | (100) |
| $Fe_{1,5}Zn_{0,5}$ | 0,731 | 0,555 | 0,221 | 25 % | 0,837 | 0,877 | 0,301 | 75 % |
| $Fe_{1,85}Zn_{0,15}$ | 0,711 | 0,595 | 0,248 | 39 % | 0,844 | 0,971 | 0,288 | 61 % |
| $Fe_2$ | 0,707 | 0,567 | 0,219 | 46 % | 0,848 | 1,010 | 0,246 | 54 % |
| $Mn_2$ dopé $^{57}Fe$ | 0,706 | 0,771 | 0,315 | 39 % | 0,890 | 1,343 | 0,301 | 61 % |
| FeMn | 0,712 | 0,785 | 0,335 | 42 % | 0,881 | 1,200 | 0,293 | 58 % |
| (*) $Mg_2$ dopé $^{57}Fe$ | 0,684 | 0,419 | 0,292 | 49 % | 0,821 | 0,943 | 0,314 | 25 % |
| FeMg | 0,700 | 0,583 | 0,253 | 51 % | 0,861 | 1,017 | 0,295 | 49 % |
| $Ni_2$ dopé $^{57}Fe$ | 0,683 | 0,404 | 0,268 | (100) | | | | |
| $Fe_{0,5}Ni_{1,5}$ | 0,679 | 0,457 | 0,309 | (100) | | | | |
| FeNi | 0,686 | 0,652 | 0,393 | 81 % | 0,859 | 0,852 | 0,225 | 19 % |
| $Fe_{1,5}Ni_{0,5}$ | 0,688 | 0,738 | 0,354 | 67 % | 0,869 | 0,918 | 0,240 | 33 % |
| (*) $Co_2$ dopé $^{57}Fe$ | | | | | 0,818 | 0,595 | 0,260 | 82 % |
| $Fe_{0,5}Co_{1,5}$ | 0,739 | 0,460 | 0,266 | 11 % | 0,819 | 0,725 | 0,337 | 89 % |
| FeCo | 0,737 | 0,538 | 0,231 | 22 % | 0,829 | 0,837 | 0,341 | 78 % |
| $Fe_{1,5}Co_{0,5}$ | 0,711 | 0,592 | 0,236 | 32 % | 0,839 | 0,929 | 0,356 | 68 % |

$IS$ = Déplacement isomérique relatif à une source de $^{57}Co$ sur cuivre à température ambiante.
$\Delta E = e^2 qQ/2$ = Dédoublement quadrupolaire.
$\Gamma$ = Largeur à mi-hauteur des raies supposées lorentziennes.
$P$ = Pourcentage d'absorption relatif à un type de site donné.
Les erreurs standards sont $\pm$ 0,005 mm/s sur $IS$, $\Delta E$, $\Gamma$ et de $\pm$ 5 % sur $P_A$ et $P_B$.

(*) Produits contenant des impuretés en quantité notable (10 à 20 % de $MoO_2$).

dans les intensités des raies, contrairement aux méthodes indirectes qui ajustent d'abord le schéma de niveaux hyperfins à partir des spectres : ce schéma de niveaux ne contient en effet pas assez d'informations pour déterminer sans ambiguïté l'ensemble des paramètres hyperfins [13]. Lorsque certains paramètres hyperfins sont déjà connus *a priori*, on a intérêt à en fixer la valeur pour ajuster les paramètres restants avec la meilleure précision.

III. **Spectres Mössbauer, identification des sites, répartition des ions $Fe^{2+}$.** — III.1 SPECTRES MÖSSBAUER PARAMAGNÉTIQUES. — Tous les spectres Mössbauer à température ambiante (Fig. 2, 3, 4) se composent d'un ou de deux doublets quadrupolaires dont le déplacement isomérique est caractéristique de $Fe^{2+}$. Ces doublets paramagnétiques proviennent du gradient de champ électrique existant dans les deux types de sites de $Fe^{2+}$. Lorsque les deux doublets de $Fe^{2+}$ sont présents simultanément, comme dans $Fe_2Mo_3O_8$ (Fig. 2) leurs raies de droite sont bien séparées et leurs raies de gauche sont pratiquement confondues. On observe fréquemment au voisinage de la vitesse nulle une petite absorption parasite ayant la forme d'un doublet d'écartement 0,3 mm $s^{-1}$ environ, indépendant de la température, et représentant au maximum 5 % de l'absorption totale ; il s'agit probablement d'impuretés de $Fe^{3+}$. Dans les composés $Co_2Mo_3O_8$ et $Mg_2Mo_3O_8$ dopés en $^{57}Fe$ divalent, l'existence d'un doublet parasite dont le déplacement isomérique est caractéristique de $Fe^{2+}$, représentant environ 20 % de l'absorption totale, est probablement liée à la présence de $MoO_2$ (Rayons X [7]).

L'ensemble des résultats à température ambiante (Tableau I) montre que les doublets se répartissent en deux types bien distincts : les uns dont le déplacement isomérique est voisin de + 0,70 mm $s^{-1}$ (pour une source de $^{57}Co$ sur du cuivre), que nous appellerons *sites* A ; pour les autres (*sites* B), le déplacement isomérique est voisin de + 0,85 mm $s^{-1}$. Les couplages quadrupolaires observés en site B sont systématiquement supérieurs à ceux des sites A. Dans la série $(Fe, Zn)_2Mo_3O_8$, lorsqu'on augmente la concentration en fer, les ions $Fe^{2+}$ occupent d'abord les sites B, puis les sites A lorsque les B ont été remplis ; dans la série $(Fe, Ni)_2Mo_3O_8$ le fer occupe d'abord les sites A, puis les B avant que les sites A

ne soient entièrement remplis. Or on connaît bien [14 l'affinité de $Zn^{2+}$ pour le site tétraédrique des spinelles, et de $Ni^{2+}$ pour le site octaédrique, comme la relative indifférence d'autres ions divalents tels que $Mg^{2+}$ et $Mn^{2+}$ ; il est donc vraisemblable que

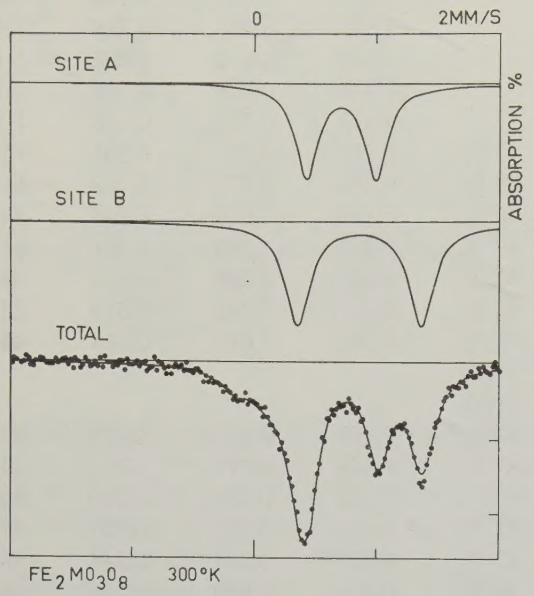


FIG. 2. — Spectre Mössbauer de $Fe_2Mo_3O_8$ à 300 °K tel qu'il résulte de l'ajustement à l'ordinateur IBM 360-91.

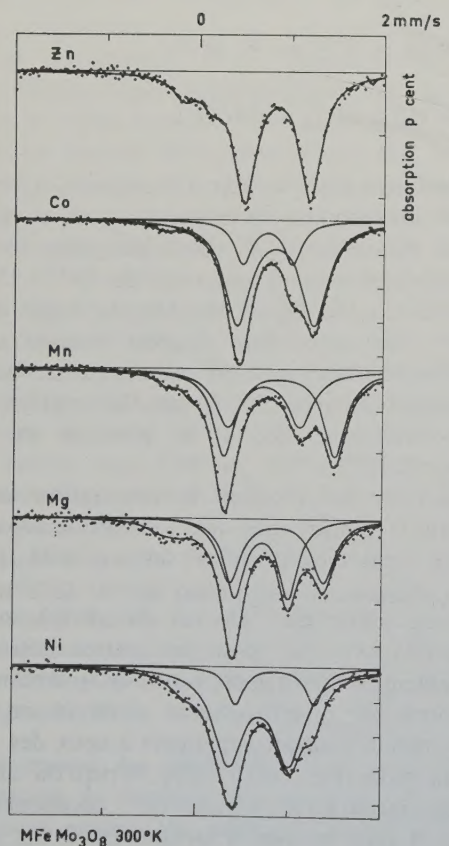


FIG. 3. — Spectres Mössbauer de $FeMMo_3O_8$ à 300 °K avec M = Zn, Co, Mn, Mg, Ni.

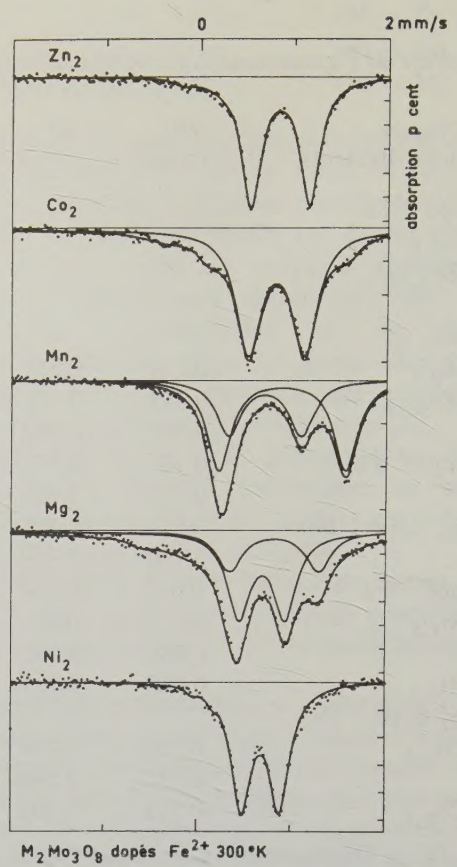


FIG. 4. — Spectres Mössbauer à 300 °K de $M_2Mo_3O_8$ dopés en $^{57}Fe$ avec M = Zn, Co, Mn, Mg, Ni.

*les sites* A *sont tétraédriques, les sites* B *octaédriques* ; c'est ce que Mériel [10] a confirmé en étudiant $FeZnMo_3O_8$ par diffraction de neutrons.

On peut remarquer qu'une différence de déplacement isomérique *IS*(B) — *IS*(A) $\approx$ 0,15 mm $s^{-1}$ s'observe très généralement pour $Fe^{3+}$ dans spinelles et grenats [15] ; pour $Fe^{2+}$ nos résultats confirment certains résultats antérieurs obtenus dans des spinelles (Tableau II) indiquant une différence tout à fait

TABLEAU II

*Déplacements isomériques (IS) du fer*$^{2+}$ *dans les spinelles, suivant le site*

| Spinelle | Site | *IS* mm/s | Références |
|---|---|---|---|
| $FeCr_2O_4$ | A | 0,58 | [35] |
| $FeV_2O_4$ | A | 0,58 | [35] |
| $FeAl_2O_4$ | A | 0,75 | [35] |
| $MgCr_2O_4$ dopé $Fe^{2+}$ | A | 0,67 | [36] |
| $ZnCr_2O_4$ dopé $Fe^{2+}$ | A | 0,67 | [36] |
| $GeFe_2O_4$ | B | 0,90 | [37] |
| $GeCo_2O_4$ dopé $Fe^{2+}$ | B | 0,86 | [38] |

semblable entre les déplacements isomériques des sites des deux types.

Supposant le même facteur *f* de Debye-Waller [44] dans les sites A et B, la mesure des surfaces des raies

permet de connaître la répartition du fer entre ces sites ; nous l'avons fait en ajustant les spectres de tous les composés à température ambiante (Tableau I) ; la précision des proportions données par cette méthode n'est pas meilleure que 5 % dans les meilleurs cas (raies bien séparées) ; on verra plus loin que les spectres magnétiques fournissent une détermination indirecte bien meilleure de la répartition de $Fe^{2+}$.

D'après nos résultats sur les produits mixtes $FeMMo_3O_8$ (Fig. 3) il est possible de classer les cations par affinité croissante pour le site B : $Zn^{2+}$, $Co^{2+}$, $Mn^{2+}$, ($Mg^{2+}$, $Fe^{2+}$), $Ni^{2+}$.

Les produits dopés en $^{57}Fe$ (Fig. 4) montrent le même ordre d'affinités, avec des différences d'occupation plus importantes entre les deux sites : ainsi le fer va dans un seul site pour $Co_2Mo_3O_8$ (site B) et $Ni_2Mo_3O_8$ (site A), alors que les produits $FeCoMo_3O_8$ et $FeNiMo_3O_8$ peuvent être considérés comme partiellement « inverses » puisque chaque cation divalent est présent simultanément dans les deux sites ; dans $Mg_2Mo_3O_8$ dopé, c'est $Fe^{2+}$ qui montre sa préférence pour le site A plutôt que $Mg^{2+}$.

Nous avons choisi quatre des composés les plus simples, c'est-à-dire les moins inverses, dans lesquels on peut considérer que la symétrie locale n'est pas affectée par des effets de voisinage dus à l'inversion : $Fe_2Mo_3O_8$, $FeZnMo_3O_8$, $Zn_2Mo_3O_8$ et $Ni_2Mo_3O_8$ dopés, pour en faire l'étude complète entre 1,3 °K et 673 °K. La variation thermique de leurs déplacements isomériques (Fig. 5) illustre bien la grande similitude des sites A entre eux et des sites B entre eux.

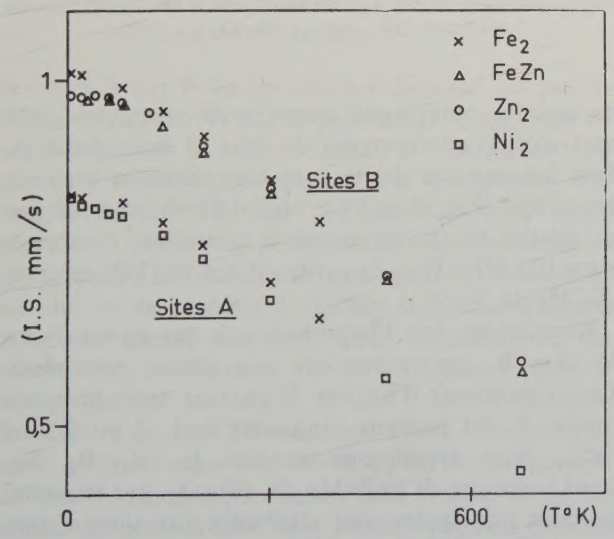


FIG. 5. — Variation thermique des déplacements isomériques (source de $^{57}Co$ dans du cuivre).

III.2 SPECTRES MÖSSBAUER MAGNÉTIQUES DE $Fe_{0,5}Zn_{1,5}Mo_3O_8$, $FeZnMo_3O_8$ ET $Fe_2Mo_3O_8$. — Ces composés sont tous magnétiques à basse température ; les deux derniers sont magnétiques à 4,2 °K ; le premier l'est à 1,3 mais non à 4,2 °K. $Fe_{0,5}Zn_{1,5}Mo_3O_8$ et $FeZnMo_3O_8$ dans lesquels, selon les spectres à 300 °K, le fer n'occupe que les sites B, donnent (Fig. 6) un spectre Zeeman de 6 raies dont l'ajustement peut être obtenu en supposant le gradient de champ électrique axial et le champ interne parallèle à l'axe du gradient ; l'apparition de raies supplémentaires dans le spectre de $FeZnMo_3O_8$ est due à une légère inversion dont il sera question plus loin (§ III.3).

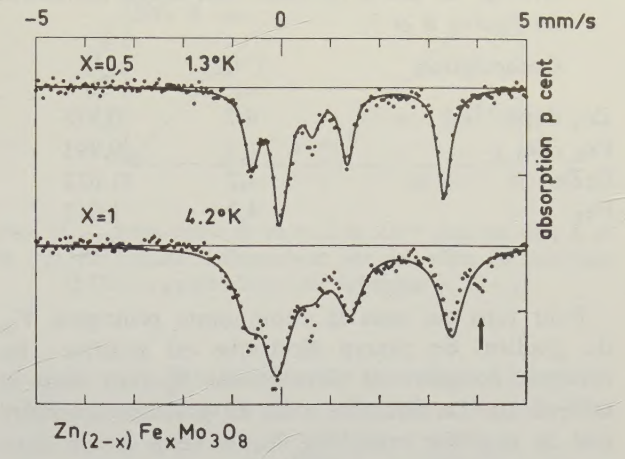


FIG. 6. — Spectres ajustés avec un spectre magnétique, en supposant $H_n$//axe du gradient (Tableau III) : $Fe_{0,5}Zn_{1,5}Mo_3O_8$ et $FeZnMo_3O_8$ à 1,3 °K et 4,2 °K respectivement.

Le spectre de $Fe_2Mo_3O_8$ (Fig. 7) se compose de deux sextuplets Zeeman que l'on ajuste très bien dans la même hypothèse d'un gradient axial avec un champ interne parallèle à l'axe du gradient. L'identification des sites se fait, comme à 300 °K, d'après leurs déplacements isomériques, qui diffèrent de la même quantité qu'à 300 °K.

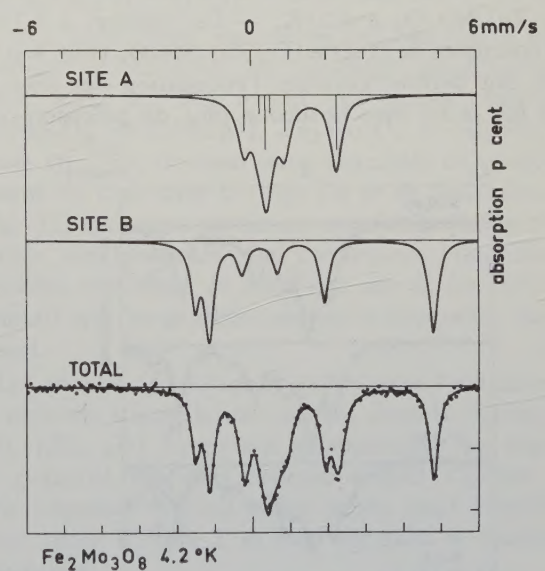


FIG. 7. — Spectre ajusté par deux spectres magnétiques, supposant tous deux $H_n$//axe du gradient (Tableau III) : $Fe_2Mo_3O_8$ à 4,2 °K.

TABLEAU III

*Paramètres relatifs aux sites* A *et* B *des composés* (Fe, Zn)$_2$Mo$_3$O$_8$ *à basse température.* $H_n$ = *champ interne ; les autres symboles sont définis au tableau* I. *Les spectres ajustés correspondants sont tracés dans les figures* 6 *et* 7.

| Composition | $T$ °K | $IS$ | $\Delta E$ | $H_n$ (kOe) | $\Gamma$ | Site | % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Zn_2$ dopé $^{57}Fe$ | 4,2 | 0,978 | 1,248 | — | 0,278 | B | 100 |
| $Fe_{0,5}Zn_{1,5}$ | 1,3 | 0,993 | 1,264 | 103,7 | 0,332 | B | 100 |
| FeZn | 4,2 | 1,013 | 1,302 | 110,8 | 0,588 | B | 100 |
| $Fe_2$ | 4,2 | 1,012 | 1,627 | 183,3 | 0,284 | B | 48 |
| | | 0,835 | 0,966 | 57,9 | 0,378 | A | 52 |

Pour tous ces sites la composante principale $V_{zz}$ du gradient de champ électrique est positive ; les résultats complets de l'ajustement figurent dans le tableau III. Le caractère axial du gradient démontre que la symétrie cristalline locale reste axiale dans tous les sites, bien que des abaissements de symétrie dus à de l'effet Jahn-Teller soient théoriquement possibles dans des sites tétraédriques trigonaux contenant $Fe^{2+}$. L'axe trigonal reste donc axe de révolution pour le gradient de champ électrique ; comme le champ interne est parallèle à l'axe trigonal, l'aimantation des ions l'est également, par raison de symétrie (les spectres de diffraction de neutrons [10] ont confirmé ce point). Nous ferons l'interprétation détaillée de ces résultats dans la partie VI, lorsque nous aurons déterminé les caractéristiques du champ cristallin dans les sites A et B.

III.3 ETUDE DES AUTRES SPECTRES DE LA SÉRIE (Fe, Zn)$_2$Mo$_3$O$_8$ A 4,2 °K. — Les spectres à 4,2 °K des composés de la série (Fe, Zn)$_2$Mo$_3$O$_8$ (Fig. 8 et 9) nous ont permis d'évaluer l'occupation des sites A et B par le fer avec beaucoup plus de précision que

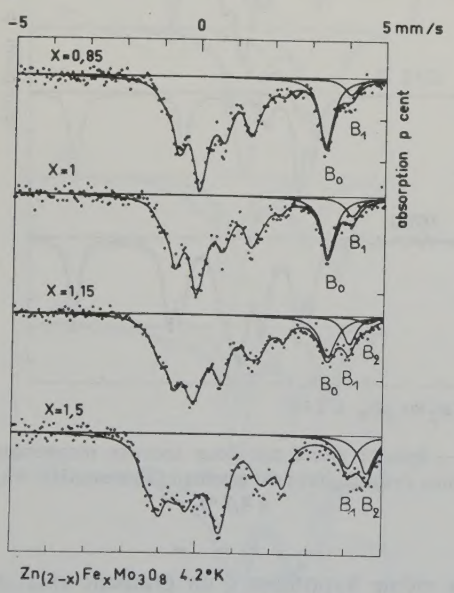


FIG. 8. — Spectres ajustés par la superposition d'un spectre magnétique pour le site A et de plusieurs pour le site B (2, 2, 3, 2 de haut en bas), dans l'hypothèse $H_n$//axe du gradient : série (Fe, Zn)$_2$Mo$_3$O$_8$ à 4,2 °K.

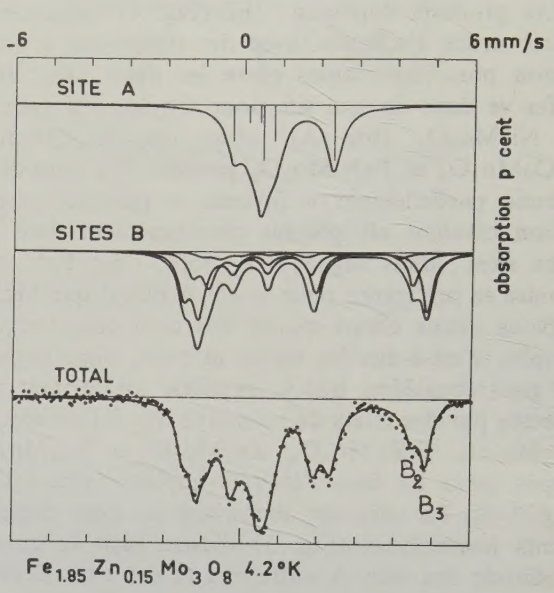


FIG. 9. — Spectre ajusté par la superposition d'un spectre magnétique pour le site A et de trois pour le site B, ($H_n$//axe du gradient) : $Fe_{1,85}Zn_{0,15}Mo_3O_8$ à 4,2 °K.

les spectres paramagnétiques. Nous constatons qu'il peut exister quatre types de sites B bien distincts, dont les raies de droite sont bien séparées les unes des autres (Fig. 8 et 9) et qui diffèrent surtout par les valeurs du champ interne à saturation, comprises entre 100 kOe ($Fe_{0,5}Zn_{1,5}Mo_3O_8$) et 180 kOe environ ($Fe_2Mo_3O_8$).

Nous avons fait l'hypothèse que ces quatre types de sites B correspondaient aux quatre possibilités d'environnement d'un site B par ses trois premiers voisins A qui peuvent comporter 0, 1, 2 ou 3 ions $Fe^{2+}$ ; nous appellerons ces sites $B_0$, $B_1$, $B_2$, $B_3$. Dans le spectre de $FeZnMo_3O_8$ (Fig. 8), par exemple, les raies principales sont attribuées aux sites « normaux » $B_0$, et les raies satellites aux sites « perturbés » $B_1$, c'est-à-dire à des sites B possédant du fait d'une certaine inversion un ion fer parmi leurs trois premiers voisins A. Il existe des exemples assez comparables dans les ferrites spinelles inverses [16], [17] conduisant toutefois à des raies assez mal résolues. Pour les sites A, que le fer n'occupe de manière importante que lorsque les sites B sont pratiquement saturés en fer, il n'est pas nécessaire de tenir compte d'effets

de voisinage semblables. Nous avons donc ajusté tous les spectres Mössbauer en admettant l'existence d'un seul type de sites A et de plusieurs types de sites B, avec l'approximation que le gradient de champ électrique reste axial et que le champ interne reste parallèle à l'axe trigonal.

Pour interpréter nos résultats expérimentaux, nous avons tracé (Fig. 10) en fonction de l'occupation $q_A$

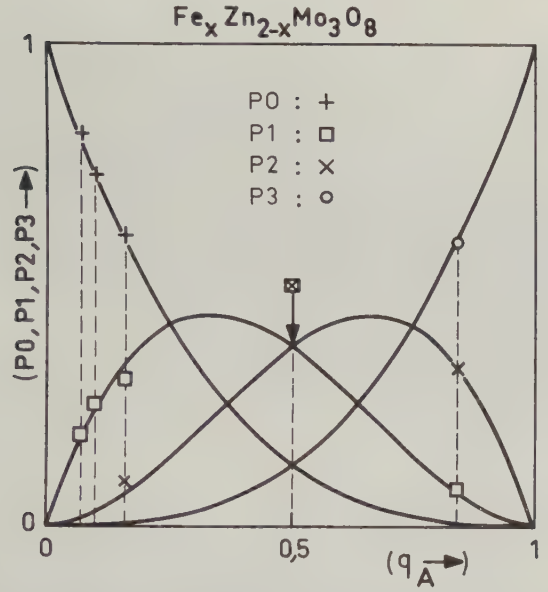


FIG. 10. — $q_A$ = proportion des sites A occupés par le fer. $p_0, p_1, p_2, p_3$ proportion des sites B ayant parmi leurs 3 premiers voisins A : 0, 1, 2 ou 3 ions fer. Les courbes indiquent les valeurs calculées de ces proportions dans une hypothèse de distribution statistique de (Fe, Zn) en site A.

des sites A par le fer les courbes donnant les probabilités calculées [18] $p_{th}(0)$, $p_{th}(1)$, $p_{th}(2)$, $p_{th}(3)$ qu'un site B donné ait 0, 1, 2 ou 3 ions $Fe^{2+}$ parmi ses trois premiers voisins A (supposant une distribution statistique de $Fe^{2+}$ et $Zn^{2+}$ en site A) ; nous avons porté les valeurs expérimentales correspondantes $p_0$, $p_1$, $p_2$, $p_3$ sur une droite verticale dont l'abscisse $q_A$ est choisie de manière à donner le meilleur accord pour ces quatre quantités (Fig. 10). Comme cet accord est satisfaisant, on peut conclure que la répartition des ions $Fe^{2+}$ et $Zn^{2+}$ dans l'ensemble des sites A est bien désordonnée. Nous obtenons par cette méthode une évaluation $q_A$ de la proportion de sites A occupés par du fer dans chaque composé, beaucoup plus précise que les évaluations directes de la contribution correspondante dans les spectres magnétiques ou paramagnétiques. La méthode indirecte basée sur les effets de voisinage amplifie les effets de concentration, un site A perturbant 3 voisins B, et elle est insensible aux légères différences de facteur $f$ entre les sites A et B. C'est elle qui a été choisie (Fig. 11) pour donner la répartition ionique précise dans les composés $(Fe, Zn)_2Mo_3O_8$. Ainsi, pour le composé particulier $FeZnMo_3O_8$,

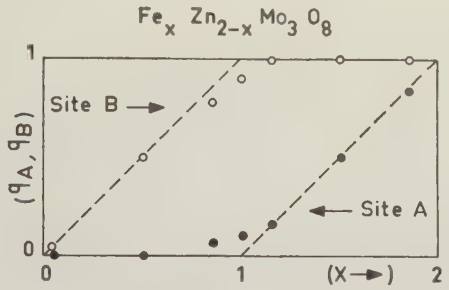


FIG. 11. — Répartition de $Fe^{2+}$ et de $Zn^{2+}$ dans les sites A et B : $q_A$ est évaluée indirectement par des effets de voisinage (§ III.3) ; $q_B$ est obtenu par différence $= X - q_A$.

pouvons-nous fixer la valeur du paramètre d'inversion $\alpha$ défini par la formule $\underbrace{(Zn_{1-\alpha}Fe_\alpha)}_{\text{sites A}}\ \underbrace{[Fe_{1-\alpha}Zn_\alpha]}_{\text{sites B}}Mo_3O_8$,

à $\alpha = q_A = 0{,}10 \pm 0{,}02$.

IV. **Variation thermique du couplage quadrupolaire et calculs de champs cristallins.** — IV.1 CARACTÈRES GÉNÉRAUX DU CALCUL. — Les expériences d'effet Mössbauer permettent de connaître certaines propriétés électroniques de l'ion ferreux [1], [2], [3] ; en particulier la connaissance de la variation thermique du couplage quadrupolaire permet, lorsque la symétrie est élevée, d'évaluer certaines distances entre niveaux orbitaux ([21] et réf. incluses) que la grandeur du champ magnétique hyperfin peut confirmer dans certains cas [1], [2], [3].

Nous avons donc mesuré en fonction de la température la variation du couplage quadrupolaire $\Delta E(T)$ dans les sites axiaux des quatre composés $Fe_2Mo_3O_8$, $FeZnMo_3O_8$, $Zn_2Mo_3O_8$ et $Ni_2Mo_3O_8$ dopés en $^{57}Fe$, donnant ainsi l'exemple du comportement de trois sites B (Fig. 13) et de deux sites A (Fig. 12) qui nous paraissent représentatifs de l'ensemble des composés. On remarquera l'importante variation thermique de $\Delta E(T)$ en site A. Ce sont ces résultats que nous allons essayer d'interpréter maintenant.

Les calculs de champ cristallin pour l'ion ferreux en symétrie trigonale qui existent dans la littérature [19], [20], [21] supposent généralement au départ un potentiel cristallin cubique auquel s'ajoute un petit potentiel trigonal qu'on limite pour simplifier à son terme d'ordre 2, et bien sûr aussi le couplage spin-orbite.

On peut alors se borner à traiter le problème à l'intérieur de $\Gamma_{5i}$ ou $\Gamma_3$ ce qui conduit à des matrices 15 × 15 ou 10 × 10 dont la diagonalisation permet ensuite de calculer $\Delta E(T)$ [21]. Ici au contraire nous allons voir qu'il est absolument nécessaire, pour expliquer la variation de $\Delta E$ en site A, de traiter le problème à l'intérieur du terme $^5D$ complet (matrice 25 × 25) et de développer le potentiel trigonal jusqu'à l'ordre 4.

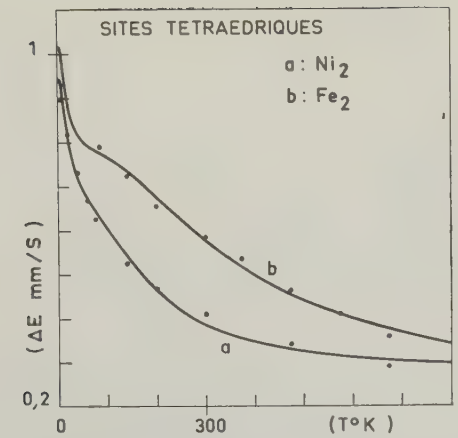


FIG. 12. — Variation thermique du couplage quadrupolaire ; les courbes correspondent aux valeurs des paramètres cristallins du tableau IV.

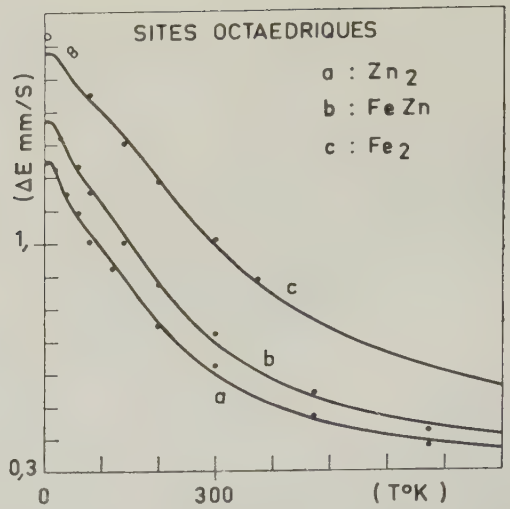


FIG. 13. — (Même légende.) Les valeurs repérées par des cercles sont relatives à des mesures effectuées au-dessous de la température de Néel.

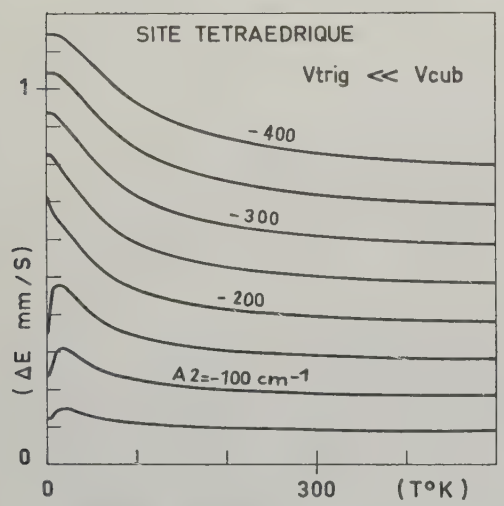


FIG. 14. — Variation thermique du couplage quadrupolaire calculée selon IV.2 pour : 10 $Dq = 4\,000$ cm$^{-1}$ ; A 4 = 0 ; $\lambda = -100$ cm$^{-1}$ ; $\rho = 1$ cm$^{-1}$ ; GRO = 0 ; GRM = 3,4 mm/s.

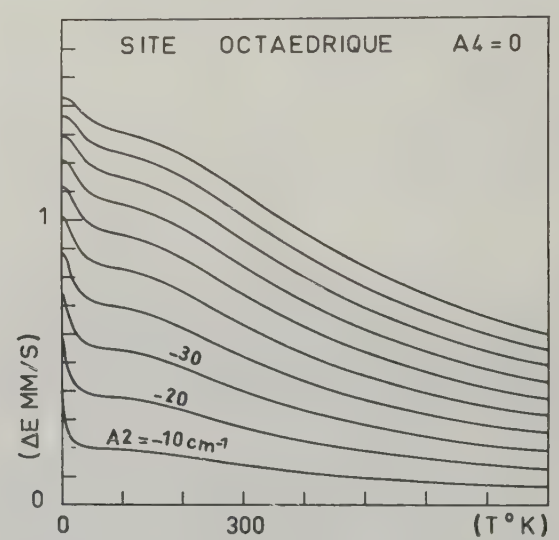


FIG. 15. — Variation thermique du couplage quadrupolaire, calculée selon IV.2 pour 10 $Dq = -10\,000$ cm$^{-1}$ ; A 4 = 0 ; $\lambda = -100$ cm$^{-1}$ ; GRO = 0 ; $\rho = 1$ cm$^{-1}$ ; GRM = 3,4 mm/s.

En site tétraédrique le champ cristallin cubique décompose le terme $^5D$ en un doublet fondamental $\Gamma_3$ et un triplet excité $\Gamma_5$ généralement distants de plusieurs milliers de cm$^{-1}$ (3 000 à 5 000 environ [23]) ; le champ trigonal ne lève pas la dégénérescence de $\Gamma_3$ [24] ; lorsqu'il est modéré vis-à-vis du champ cubique, les niveaux de $\Gamma_5$ restent éloignés de $\Gamma_3$ et le couplage spin orbite agissant au 2e ordre de perturbations produit dans $\Gamma_3$ un étalement des niveaux de spin inférieur à 100 cm$^{-1}$ ; dans un tel cas $\Delta E(T)$ ne varie pratiquement plus au-dessus de 150 °K, lorsque tous ces niveaux sont peuplés ; nous avons représenté cette situation dans les courbes de la figure 14 (calculées suivant IV.2). Par contre dans le cas expérimental (Fig. 12) l'étalement des niveaux électroniques les plus bas en site A doit être d'au moins 300 °K puisque $\Delta E(T)$ varie encore à la température ambiante ; cela nécessite la présence d'au moins un niveau orbital issu de $\Gamma_5$, très proche du doublet fondamental $\Gamma_3$. Le calcul montre que cette situation ne peut être atteinte en la seule présence d'un terme cubique et d'un terme trigonal d'ordre 2. Par contre c'est possible avec un terme trigonal d'ordre 4 d'une importance comparable à celle du champ cubique ; la grandeur inhabituelle de ce terme est peut-être liée à la présence très proche d'un ensemble à caractère métallique de trois molybdène fortement liés.

Dans les sites B, au contraire, l'étalement sur 300 °K au moins des niveaux électroniques issus de $\Gamma_5$ (triplet fondamental dans un champ cubique octaédrique [24]) peut s'expliquer même si le champ trigonal est modéré ; en effet le champ trigonal qui s'ajoute au champ cubique décompose le triplet en

un doublet et un singulet orbitaux dont la distance $\delta_L$ atteint fréquemment le millier de $cm^{-1}$ [2], [3]. La situation paraît assez voisine de celle de $FeCl_2$ [1], avec néanmoins deux différences : la valeur du champ interne (100 à 180 kOe suivant le composé) est assez différente de celle observée dans $FeCl_2$, qui est pratiquement nulle ; les courbes de variation thermique de $\Delta E$ (Fig. 13) ne présentent pas de changements de pente importants ; or celle de $FeCl_2$ présente vers 100 °K un palier caractéristique, que nous observons aussi dans les courbes calculées (Fig. 15, ou se reporter à [21]) lorsque le potentiel trigonal est modéré et limité à l'ordre 2. C'est pourquoi dans les sites B aussi il nous a paru intéressant d'introduire ce terme trigonal d'ordre 4.

IV.2 Calculs de potentiel cristallin pour l'ion $Fe^{2+}$ supposé parfaitement ionique. — Nous utilisons la méthode classique des équivalents opératoriels [26]. L'état fondamental de l'ion ferreux est $3d^6\ {}^5D : L = 2,\ S = 2$. En prenant comme axe de quantification l'axe trigonal, le Hamiltonien cristallin trigonal s'écrit de façon générale (avec les notations de Hutchings [27]) :

$$\mathcal{H}_c = \alpha A_2^0 < r^2 >_{3d} O_2^0 + \beta A_4^0 < r^4 >_{3d} O_4^0 + \beta A_4^3 < r^4 >_{3d} O_4^3$$

$$= B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 .$$

Les éléments de matrice des opérateurs $O_n^m(\mathbf{L})$ dans la base $| LL_z >$ sont tabulés par Hutchings [27]. Afin de permettre la comparaison avec les sites A et B des spinelles, où le champ cristallin ne diffère pas trop d'un champ cubique, il est commode d'écrire $\mathcal{H}_c$ sous la forme :

$$\mathcal{H}_c = B_4^3 \left( O_4^3 - \frac{\sqrt{2}}{40} O_4^0 \right) + B_2^0 O_2^0 + \left( B_4^0 + \frac{\sqrt{2}}{40} B_4^3 \right) O_4^0$$

où le premier opérateur représente un potentiel cubique, les deux autres étant associés à un potentiel trigonal. Dans nos calculs nous avons utilisé ce second développement et posé :

$Dq = -(9\sqrt{2}/20)\ B_4^3$ = potentiel cubique, notations de Low et Weger [19*a*].

$$A\,2 = 3\,B_2^0,\quad A\,4 = 12\left( B_4^0 + \frac{\sqrt{2}}{40} B_4^3 \right),$$

potentiels trigonaux à l'ordre 2 et 4.

Compte tenu du couplage spin-orbite et de l'interaction spin-spin, le Hamiltonien électronique de l'ion ferreux s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_c + \lambda \mathbf{L}.\mathbf{S} + \rho \left[ (\mathbf{L}.\mathbf{S})^2 + \frac{1}{2} \mathbf{L}.\mathbf{S} - \frac{1}{3} L(L+1)\, S(S+1) \right].$$

Le couplage spin-spin n'est pas toujours négligeable, en particulier lorsque le couplage spin-orbite n'agit qu'au 2e ordre de perturbations [9*b*] (dans $\Gamma_3$ par exemple) et son omission modifie les distances entre multiplets sans toutefois changer leur dégénérescence ni la nature de leurs fonctions d'onde.

La matrice 25 × 25 associée à $\mathcal{H}$ dans la représentation $| L_z S_z >$ se factorise en deux sous-matrices 8 × 8 et une sous-matrice 9 × 9. Les éléments de ces matrices ont été calculés à la main en fonction des paramètre de $\mathcal{H}(Dq, A_2, A_4, \lambda, \rho)$ et les diagonalisations numériques effectuées à la machine [28] ont fourni en fonction de ces paramètres niveaux d'énergie et fonctions propres.

La composante $V_{zz}$ du gradient de champ électrique se calcule en prenant dans tous les niveaux la valeur moyenne de [29] $(3 L_z^2 - L(L+1))$, puis en faisant la moyenne thermique ; compte tenu de la présence d'un gradient direct [21] noté GRO, l'expression donnant à la température $T$ le dédoublement quadrupolaire est :

$$\Delta E(T) = \frac{1}{2} e^2 Qq(T) = \mathrm{GRO} + \frac{1}{6} \mathrm{GRM} < 3 L_z^2 - L(L+1) >_T$$

avec

$$\mathrm{GRO} = \frac{1}{2} e^2 q_{\text{rés.}} Q(1 - \gamma_\infty)$$

et

$$\mathrm{GRM} = \frac{1}{2} e^2 Q(1 - R) \times \frac{4}{7} < r^{-3} >_{3d}$$

où l'on va considérer GRO et GRM comme des paramètres expérimentaux.

Lorsque le composé est magnétique (avec une aimantation parallèle à l'axe trigonal) nous pouvons en tenir compte de manière approximative en introduisant un terme de champ moléculaire $-g\mu_B HS_z$, qui ne modifie pas la symétrie du problème et qui donc respecte la factorisation de la matrice 25 × 25 ; nous pouvons donc calculer rigoureusement l'effet de ce terme en fonction du paramètre $g\mu_B H$ et en particulier le gradient induit par l'aimantation.

Si par contre le champ moléculaire agissant sur l'ion ferreux est oblique, la symétrie du problème est abaissée : le champ interne et l'aimantation de l'ion ne sont plus parallèles à l'axe trigonal (ni au champ moléculaire, ni entre eux) ; en outre le gradient de champ électrique perd sa symétrie axiale.

IV.3 Détermination des paramètres a partir des spectres quadrupolaires. — Les spectres quadrupolaires nous donnent la variation thermique de $\Delta E(T)$ en valeur absolue ; les spectres magnétiques indiquent pour $Fe_2Mo_3O_8$ et $FeZnMo_3O_8$ que $\Delta E$ est positif dans les deux sites. Nous supposerons qu'il est positif aussi pour les composés dopés $Zn_2Mo_3O_8$ et $Ni_2Mo_3O_8$ ; il est alors possible de déterminer les

paramètres cristallins donnant le meilleur ajustement entre la variation théorique $\Delta E(T)$ calculée au paragraphe IV.2 et les points expérimentaux : les courbes correspondantes sont tracées dans les figures 12 et 13, les valeurs ajustées des paramètres sont rassemblées dans le tableau IV.

Il n'est pas raisonnable d'essayer d'ajuster tous les paramètres à la fois : par exemple la séparation 10 D$q$ du champ cubique peut varier dans de larges limites sans modifier la qualité de l'ajustement final ; cependant les valeurs très petites de ce champ cubique, qu'il était tentant d'essayer en site A, ont toujours conduit à des écarts importants à basse température entre les courbes calculées et les points expérimentaux de $Ni_2Mo_3O_8$ : aussi avons-nous imposé pour ce paramètre les valeurs 4 000 $cm^{-1}$ dans les sites A et $-$ 10 000 $cm^{-1}$ dans les sites B, qui sont fréquemment rencontrées dans la littérature [3], [23], [24]. De même, ayant obtenu $-$ 105 $cm^{-1}$ pour le paramètre $\lambda$ du couplage spin-orbite avec les résultats de $Zn_2Mo_3O_8$ dopé, nous avons préféré fixer sa valeur à $-$ 100 $cm^{-1}$, toutes ces valeurs étant proches de celle de l'ion libre ($-$ 103 $cm^{-1}$ [24]) ; nous avons aussi admis pour $\rho$ la valeur + 1 $cm^{-1}$ de l'ion libre [30]. Avec les paramètres libres restants : A 2, A 4, GRO, GRM, nous pensons avoir rendu compte de manière satisfaisante de la variation thermique du gradient quadrupolaire ; nous verrons que les valeurs du champ interne observées dans les spectres magnétiques (§ VI) s'expliquent alors de manière satisfaisante.

En site A le terme A 4 est indispensable (§ IV.1) ; en site B nous avons essayé d'ajuster la variation $\Delta E(T)$ de $Zn_2Mo_3O_8$ dans l'hypothèse A 4 = 0 : pour obtenir un accord — médiocre — il était nécessaire de réduire beaucoup la valeur de $\lambda$ par rapport à celle de l'ion libre : nous avons trouvé $\lambda = -$ 33 $cm^{-1}$ ; et l'on aurait alors A 2 = $-$ 25 $cm^{-1}$ qui correspondrait à une séparation orbitale $\delta_L$ = 75 $cm^{-1}$. Si le principe de cette réduction de $\lambda$ est bien admis, puisqu'on l'attribue à des effets de covalence, l'ampleur de cette réduction excède les effets de covalence habituellement observés

($-$ 100 $\leqslant \lambda \leqslant -$ 80 $cm^{-1}$ [24]) ;

elle dépasse même les plus grandes réductions déduites de déterminations analogues aux nôtres ($\lambda = -$ 70 °K $\simeq -$ 50 $cm^{-1}$ dans $FeSb_2O_4$ [25]) ; aussi devons nous admettre la nécessité du terme trigonal d'ordre 4 dans les sites B également.

Pour l'interprétation ultérieure des propriétés magnétiques de $Fe_2Mo_3O_8$, nous avons tracé les schémas des niveaux électroniques en sites A et B de l'ion ferreux (Fig. 16) correspondant aux paramètres de champ cristallin qui viennent d'être déterminés.

IV.4 Discussion des résultats obtenus pour le champ cristallin a partir de la variation thermique du couplage quadrupolaire. — Si nous examinons d'abord les résultats précédents (Tableau IV) le résultat frappant est l'importance du terme trigonal d'ordre 4 (A 4) vis-à-vis des autres termes : cubique et trigonal d'ordre 2. En site B le terme trigonal d'ordre 2 (A 2) produirait, si A 4 était nul, une séparation des niveaux de $\Gamma_5$ $\delta_L \simeq$ 1 200 $cm^{-1}$ (lorsque A 4 = 0, $\delta_L = -$ 3 A 2 au premier ordre de perturbations) ; or l'écart n'est que 100 $cm^{-1}$ environ (Tableau IV, Fig. 16*b*), ce qui signifie que A 2 et A 4 ont des effets d'importance comparable. En site A, l'effet du terme trigonal A 4 est comparable à celui du terme cubique D$q$, puisqu'il fait descendre jusqu'à $\Gamma_3$ un niveau issu de $\Gamma_5$ (Fig. 16*a*).

Remarquons que dans le modèle ionique utilisé D$q$, A 2, A 4 sont définis comme des constantes caractéristiques de l'entourage cristallin ; en réalité l'application de ces calculs à des situations expérimentales, plus ou moins covalentes [33], donne à ces constantes le caractère de paramètres expérimentaux dont la signification physique cesse d'être claire (or les valeurs du déplacement isomérique, comparées à celles du tableau II, montrent que les composés étudiés sont modérément covalents).

L'accord entre courbes théoriques et points expérimentaux (Fig. 12 et 13) n'est pas parfait pour toute la zone de température ; on pourrait penser que le modèle ionique de $Fe^{2+}$ que nous avons adopté pour calculer les effets de champ cristallin est insuffisant ; cependant, comme nous le verrons dans la partie VI, il conduit à un bon accord entre les valeurs expéri-

Tableau IV

*Valeurs des paramètres cristallins de l'ion ferreux calculées d'après la variation thermique $\Delta E(T)$ du couplage quadrupolaire ; seules les valeurs soulignées sont le résultat d'un ajustement à la machine ; on a pris $\lambda = -$ 100 $cm^{-1}$, $\rho_{LS} = +$ 1 $cm^{-1}$ ; la signification de $\delta_L$ et $\delta_S$ est indiquée sur la figure* 16. *Celle des autres paramètres est donnée au* § IV.2.

| Matrice | Site | $GRO_{exp}$ mm/s | GRM mm/s | 10 D$q$ $cm^{-1}$ | A 2 $cm^{-1}$ | A 4 $cm^{-1}$ | $\delta_L$ calc $cm^{-1}$ | $\delta_S$ calc $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Zn_2Mo_3O_8$ | B | $-$ *0,021* | *3,367* | $-$ $10^4$ | $-$ *395,8* | $-$ *186,7* | 35 | 36 |
| $FeZnMo_3O_8$ | B | $-$ *0,042* | 3,367 | $-$ $10^4$ | $-$ *429,0* | $-$ *200,9* | 55 | 42 |
| $Fe_2Mo_3O_8$ | B | $-$ 0,03 | 3,367 | $-$ $10^4$ | $-$ *396,0* | $-$ *170,0* | 140 | 32 |
| $Fe_2Mo_3O_8$ | A | + *0,136* | 3,4 | $4.10^3$ | $-$ *22,6* | $-$ *528,9* | 97 | 14 |
| $Ni_2Mo_3O_8$ | A | + *0,099* | 3,4 | $4.10^3$ | $-$ *97,3* | $-$ *579,3* | $\approx$ 0 | 17 |

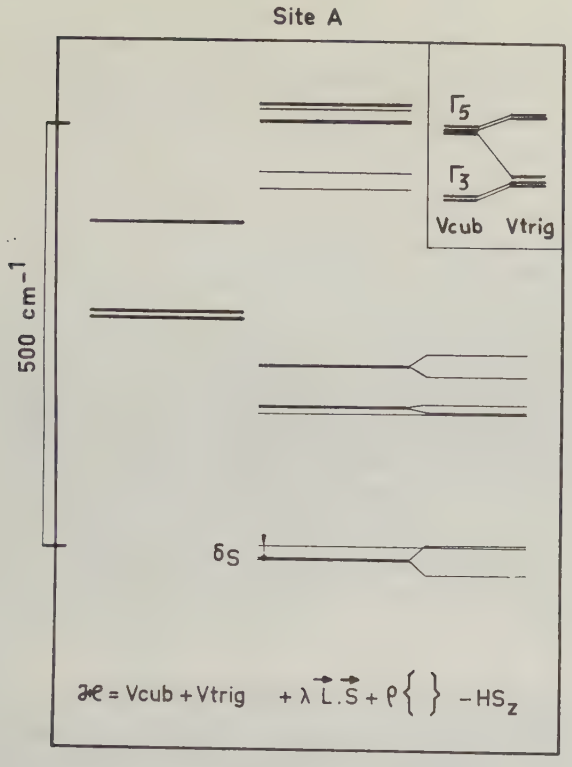


FIG. 16*a*.

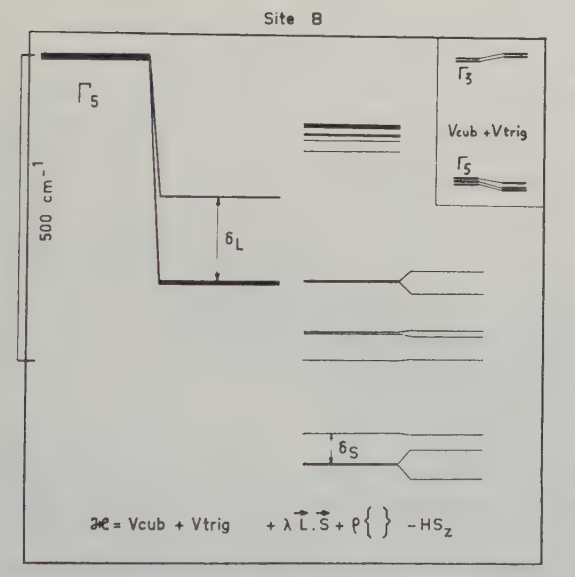


FIG. 16*b*.

FIG. 16. — Schémas des niveaux électroniques de l'ion $Fe^{2+}$ résultant du calcul (§ IV.2) appliqué aux paramètres de champ cristallin déterminés expérimentalement (§ IV.3, Tableau IV) ; seuls sont indiqués les trois niveaux orbitaux les plus bas (dans l'encart la disposition des 5 niveaux orbitaux est indiquée).

*a*) Site A de $Fe_2Mo_3O_8$.

*b*) Site B de $Fe_2Mo_3O_8$.

La levée de dégénérescence à droite de chacune des 2 figures correspond à l'effet d'un champ moléculaire $g\mu_B H = 10$ cm$^{-1}$.

mentales et calculées pour le champ interne et le moment magnétique, ce qui semble justifier l'utilisation de ce modèle approximatif. Par ailleurs il faut bien remarquer la particularité des schémas de niveaux orbitaux résultant de la quasi-compensation de deux termes cristallins (A 2 et A 4 en site B, $Dq$ et A 4 en site A) ; les propriétés électroniques de $Fe^{2+}$ doivent alors dépendre sensiblement de variations, même minimes [22], de ces termes avec la température, autant que de contraintes locales ou de défauts cristallins ; cela peut expliquer un certain désaccord entre les courbes ajustées et l'expérience, et donc entraîner une certaine imprécision dans la détermination des paramètres de champ cristallin qui par exemple est illustrée par la dispersion des résultats (tableau IV) dans les sites B de la série $(Fe, Zn)_2Mo_3O_8$ ; on connaît d'ailleurs une autre cause de perturbation du champ cristallin pour $FeZnMo_3O_8$ : l'inversion.

Enfin la valeur obtenue pour la constante GRM qui intervient dans le calcul du gradient de champ électrique est raisonnable : elle conduit à la valeur $Q = 0{,}22$ Barn pour le moment quadrupolaire (valeur qui ne s'écarte pas des résultats habituels [21], [29], [31]), si l'on prend comme [2*b*]

$$< r^{-3} >_{3d} = 27 \text{ Å}^{-3} = 0{,}40 \text{ U. A.}$$

(au lieu de 0,48 U. A. pour l'ion libre [32]).

V. **Propriétés magnétiques de l'ion ferreux.** — Il est intéressant d'utiliser les résultats des calculs de champ cristallin du paragraphe IV pour évaluer un ordre de grandeur de l'anisotropie magnétique des composés de la série $(Fe, Zn)_2Mo_3O_8$. Nous verrons plus loin (§ VI) que la direction de facile aimantation déduite de ces calculs coïncide avec la direction du champ hyperfin observé à basse température, par effet Mössbauer, dans plusieurs de ces composés.

V.1 ANISOTROPIE MAGNÉTIQUE DE L'ION FERREUX DANS LES SITES A ET B. — Dans un site octaédrique, lorsque le niveau fondamental orbital est un doublet isolé, les calculs de perturbation au 1$^{er}$ ordre du couplage spin-orbite [9*b*] conduisent à un schéma de niveaux de spin composé de 5 doublets équidistants, favorisant une aimantation de l'ion parallèle à l'axe trigonal ; ce calcul, peut très bien s'appliquer, par exemple, au cas de $FeCO_3$ [40]. Dans nos deux types de sites trigonaux, la situation est assez différente du schéma « idéal » décrit ci-dessus, puisque les schémas de niveaux de spin-orbite possèdent un singulet excité assez rapproché (distance $\delta_S$) du doublet fondamental.

Nous avons calculé à 0 °K les facteurs de Landé $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$ à l'aide des fonctions d'onde du doublet inférieur. La nature de ces fonctions implique que $g_{\perp}$ est nul comme dans le cas « idéal » déjà décrit ; les valeurs trouvées pour $g_{\parallel}$ (Tableau V) sont légèrement réduites par rapport à la valeur $g_{\parallel} = 3$ du modèle « idéal ».

Lorsque l'ion ferreux est placé dans une matrice magnétique, les interactions d'échange qu'il subit peuvent faire intervenir des énergies comparables aux distances $\delta_S$, ce qui nous impose de calculer leur effet à

TABLEAU V

*Energies d'anisotropie de l'ion ferreux calculées selon* V.1 = (*énergie du niveau fondamental lorsque H et S sont parallèles à* $O_z$) − (*énergie lorsque H et S sont perpendiculaires à* $O_z$), *avec une interaction :*
— $g\mu_B \mathbf{H}.\mathbf{S}$ : *différence* $\delta_a$ (*avec* $g\mu_B H = 10\ cm^{-1}$).
— $J < \mathbf{S} > .S$ : *différence* $\delta'_a$ (*avec* $J = 5\ cm^{-1}$).
$g_{\|}$ *est le facteur de Landé pour un champ parallèle à* $O_z$.

| Matrice | Site | $\delta_S$ $cm^{-1}$ | $\delta_a$ $cm^{-1}$ | $\delta'_a$ $cm^{-1}$ | $g_{\|}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_2Mo_3O_8$ | B | 32 | − 15,6 | − 17,2 | 2,39 |
| $FeZnMo_3O_8$ | B | 42 | − 14,3 | − 16,3 | 2,31 |
| $Zn_2Mo_3O_8$ | B | 36 | − 13,3 | − 15,8 | 2,26 |
| $Fe_2Mo_3O_8$ | A | 14 | − 8,6 | − 11,1 | 2,05 |
| $Ni_2Mo_3O_8$ | A | 17 | − 7,9 | − 12,4 | 2,07 |
| Perturbation (cf. V.1) | B | ≈ 100 | − 20 | − 20 | 3 |

l'intérieur d'un certain nombre des niveaux électroniques les plus bas :

Dans un modèle très simplifié (2) supposant des interactions d'échange isotropes de la forme $J\mathbf{S}_i.\mathbf{S}_j$, on peut associer à chaque ion ferreux un terme d'énergie dans le champ moléculaire $W_{mol} = - g\mu_B \mathbf{H}.\mathbf{S}$ que nous traitons comme une perturbation agissant sur les niveaux électroniques les plus bas : cela nécessite de diagonaliser la matrice correspondante (opération à l'ordinateur). Nous avons constaté dans le domaine de température qui nous intéresse (< 100 °K), compte tenu de l'ordre de grandeur de l'interaction ($g\mu_B H < 20\ cm^{-1}$, § VI.1), qu'un calcul limité à 3 niveaux électroniques donnait déjà une bonne approximation, quelle que soit l'orientation de **H**, et que l'introduction de niveaux au-delà du 6e (1 doublet + 2 singulets + 1 doublet) était inutile. Nous avons supposé un champ moléculaire fictif de grandeur constante $g\mu_B H = 10\ cm^{-1}$ et d'orientation variable, et constaté que dans tous les sites l'énergie du niveau fondamental est minimum pour l'orientation parallèle du champ moléculaire (Fig. 17) : *L'aimantation parallèle à l'axe est favorisée dans les deux sites.* En outre la différence d'énergie $\delta_a$ entre les orientations parallèle et perpendiculaire est plus forte en site B qu'en site A (tableau V), indiquant ainsi *la plus forte anisotropie des ions ferreux en site* B ; cela nous paraît résulter de la valeur plus grande de $\delta_S$ en site B. A titre de comparaison nous avons fait aussi (Tableau V) un calcul de perturbations se rapportant à la situation octaédrique « idéale » : l'anisotropie y est plus grande que dans nos sites A et B.

Lorsque le composé ne contient comme ions magnétiques que des ions ferreux, quelle que soit la répartition du fer dans les sites A et B, *l'aimantation spontanée parallèle à l'axe* est bien sûr favorisée. Une évaluation approximative de l'énergie d'anisotropie nécessite de faire des calculs self-consistents de l'énergie d'interaction magnétique $- J < \mathbf{S} > .\mathbf{S}$, tels que les ont faits Ono, Ito et Fujita dans le cas de l'aimantation parallèle à l'axe [1] ; dans l'approximation des interactions d'échange isotropes, ces calculs supposent nécessairement que l'aimantation soit parallèle ou perpendiculaire à l'axe trigonal, seuls cas correspondant à des spins colinéaires avec le champ moléculaire.

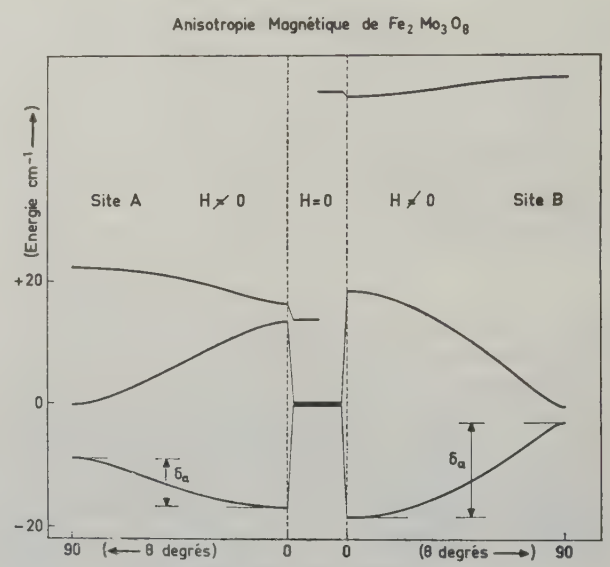


FIG. 17. — Niveaux électroniques les plus bas d'une impureté de $Fe^{2+}$ en présence d'un champ moléculaire ($g\mu_B H = 10\ cm^{-1}$) en fonction de l'angle $\theta$ entre la direction du champ et l'axe trigonal : $Fe_2Mo_3O_8$ en sites A et B.

Pour comparer l'énergie d'anisotropie $\delta'_a$ dans le modèle self-consistent avec l'énergie $\delta_a$ calculée précédemment pour un ion isolé, considérons d'abord le cas « idéal » lorsque l'aimantation se produit parallèlement à l'axe trigonal : il y a la même énergie d'interaction magnétique lorsque $g\mu_B H = - J < S_z > = - 2J$ ; cela nous fait donner à $J$ la valeur $J = 5\ cm^{-1}$ ; on constate alors que pour ce cas idéal $\delta_a = \delta'_a = 20\ cm^{-1}$ : l'anisotropie

(2) Lorsqu'il n'y a pas de blocage du moment orbital, ce qui est le cas ici, les interactions d'échange réelles ont une forme beaucoup plus compliquée [43].

dans un modèle self-consistent est la même que dans un modèle d'ions isolés.

Revenant maintenant aux composés qui nous intéressent, nous faisons l'hypothèse simplificatrice de ne considérer qu'un seul type d'interactions magnétiques caractérisées dans le calcul par $J = 5\ cm^{-1}$. Toutes les valeurs $\delta'_a$ sont alors supérieures aux $\delta_a$ correspondantes (Tableau V), et se rapprochent des $20\ cm^{-1}$ du cas idéal : *L'anisotropie magnétique axiale de l'ion ferreux se trouve accrue par la présence massive d'autres ions ferreux* ; elle est grande dans les deux sites. On conçoit bien que l'aimantation spontanée perpendiculaire à l'axe s'est trouvée défavorisée encore un peu plus par le fait que les moments magnétiques créés dans cette direction sont nécessairement petits et induisent un champ moléculaire petit.

En conclusion, l'anisotropie magnétique du $Fe^{2+}$ dans les sites A et B est généralement grande, comparable à celle de $FeCO_3$ [40] ; les plus faibles valeurs sont obtenues lorsque l'ion $Fe^{2+}$ se trouve en site A à l'état d'impuretés.

V.2 Proportionnalité entre l'aimantation et le champ interne. — Lorsque le champ moléculaire est parallèle à l'axe trigonal, il ne peut pas mélanger le doublet électronique fondamental et les deux niveaux excités les plus proches (singulets) ; ces deux singulets sont diamagnétiques et leur énergie n'est pas modifiée par le champ moléculaire (Fig. 16). Par ailleurs les doublets excités (distants de $200\ cm^{-1}$ au moins) se mélangent peu au doublet fondamental, ainsi que le montrent les calculs du paragraphe VI.1. A 0 °K on pourra donc limiter le calcul au doublet fondamental ; par contre à température finie il faudra tenir compte du peuplement des 2 singulets les plus proches.

Nous connaissons grâce au calcul factorisé du paragraphe IV.2 un ensemble de deux fonctions d'onde orthogonales formant une base du doublet fondamental, chacune d'elles étant fonction propre d'une des sous-matrices $8 \times 8$ [45] ; dans cette base l'opérateur de champ moléculaire $g\mu_B HS_z$ est diagonal et ne peut pas mélanger ces deux fonctions d'onde.

Il en résulte que *la grandeur du champ hyperfin à 0 °K ne dépend pratiquement pas de la grandeur du champ moléculaire*, tant que cette dernière interaction reste modérée par rapport à la distance entre le doublet fondamental et les doublets excités, comme c'est le cas ici. Rappelons que le champ hyperfin $H_n$ se calcule à partir des valeurs moyennes des opérateurs contenus dans l'expression de l'interaction magnétique hyperfine [3] :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_m = \hbar\gamma \mathbf{H}_n.\mathbf{I} = \\ = -\hbar\gamma \mathbf{A}\mathbf{S}.\mathbf{I} + 2\hbar\gamma\mu_B < r^{-3} >_{3d} \mathbf{L}.\mathbf{I} \\ - (1/21)\hbar\gamma\mu_B < r^{-3} >_{3d} \\ \times [L(L+1)\mathbf{I}.\mathbf{S} - (3/2)(\mathbf{L}.\mathbf{I})(\mathbf{L}.\mathbf{S}) \\ - (3/2)(\mathbf{L}.\mathbf{S})(\mathbf{L}.\mathbf{I})]\end{aligned}$$

donnant successivement : terme de Fermi ($A > 0$), terme orbital, terme dipolaire ; on peut montrer [1] que, dans le cas particulier d'aimantation parallèle à l'axe cette expression se simplifie beaucoup et prend la forme d'une combinaison linéaire des opérateurs $L_z$ et $S_z$. Les valeurs de $H_n$ calculées dans les deux fonctions d'onde du doublet fondamental sont opposées, et conventionnellement on rapporte le signe des différentes contributions à celui du champ extérieur appliqué, dont le sens est opposé à celui du spin de l'ion ferreux (le terme de Fermi est ainsi négatif).

Considérons maintenant les effets dépendant de la température : si l'on se limite aux 4 niveaux les plus bas, les valeurs moyennes de $L_z$ et $S_z$ sont opposées et indépendantes du champ moléculaire dans les deux fonctions d'onde issues du doublet, selon les relations :

$$< L_z > = \pm L_0\,, \qquad < S_z > = \pm S_0\,.$$

Ces valeurs moyennes sont nulles dans les singulets : $< L_z > = < S_z > = 0$. Le peuplement thermique de ces quatre niveaux conduit à des valeurs moyennes $< L_z >_T = \alpha(T) L_0$, $< S_z >_T = \alpha(T) S_0$ dans lesquelles le coefficient $\alpha(T)$, dépendant uniquement du schéma de niveaux à la température $T$, est le même pour les deux opérateurs : ainsi, dans un site donné, les variations thermiques de $< L_z >$ et $< S_z >$ sont identiques dans notre calcul approximatif ; remarquons que, pour ces raisons, Ono, Ito et Fujita ont obtenu dans le cas de $FeCl_2$ [1] des lois des variation thermique de $< L_z >_T$ et $< S_z >_T$ presque proportionnelles entre elles, les petits écarts étant certainement dus à l'introduction de doublets excités dans le calcul.

Si enfin nous remarquons que le champ hyperfin et l'aimantation de l'ion ferreux sont tous deux des combinaisons linéaires de $< L_z >$ et $< S_z >$, nous pouvons conclure que *les lois de variation thermique du champ hyperfin et de l'aimantation de l'ion ferreux sont, en première approximation, identiques dans un site donné* lorsque l'aimantation est parallèle à l'axe trigonal.

Si par contre le champ moléculaire n'est plus parallèle à l'axe trigonal, la proportionnalité n'est plus respectée. (Ainsi dans $GeFe_2O_4$ [3] le champ moléculaire perpendiculaire à l'axe mélange le singulet fondamental et un doublet distant de $\sim 10\ cm^{-1}$ seulement.) Cette situation peut se rencontrer dans des composés que nous avons étudiés ($Ni_2Mo_3O_8$ dopé en $^{57}Fe$) et sera analysée ultérieurement.

VI. **Propriétés magnétiques du système** $(Fe, Zn)_2 Mo_3O_8$. — Les spectres magnétiques (Fig. 6 et 7, Tableau III) montrent que l'aimantation spontanée est parallèle à l'axe trigonal dans les deux sites ; elle s'oriente donc suivant la direction de facile aimantation des ions ferreux (§ V.1) ce qui semble être généralement le cas dans les composés magnétiques à température de transition basse [9*b*]. Les spectres de diffraction de neutrons [10] ont confirmé cette orientation.

TABLEAU VI

*Valeurs expérimentales* : $H_{exp}$, *et calculées à* 0 °K : $H_{calc}$, *du champ hyperfin à basse température* ; $H_{calc} = H_{Fermi} + H_{orb} + H_{dip}$. *Les constantes utilisées pour le calcul sont* : $< r^{-3} >_{3d} = 0{,}40$ U. A., [2 *b*] $H_{Fermi}$ (kOe) $= -460 < S_z > /S$ (site A) *et* $-500 < S_z > /B$ (site B) (VII.1), $g\,\mu_B\,H_{mol} = 10\,cm^{-1}$. $< S_z >$, $< L_z >$ *et* $\mu$, *moment magnétique* (*paralèlle à l'axe*), *sont calculés aussi à* 0 °K.

| Matrice | Site | $H_n$ exp kOe | $H_n$ calc kOe | $H_{Fermi}$ kOe | $H_{orb}$ kOe | $H_{dip}$ kOe | $< S_z >$ | $< L_z >$ | $\mu$ $\mu_B$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_2Mo_3O_8$ | B | 183 | + 159 | − 460 | + 554 | + 65 | 1,860 | 1,112 | 4,83 |
| $FeZnMo_3O_8$ | B | 109 | + 145 | − 448 | + 533 | + 60 | 1,812 | 1,068 | 4,69 |
| $Zn_2Mo_3O_8$ | B | ≈ 100 (*) | + 110 | − 436 | + 492 | + 54 | 1,758 | 0,985 | 4,50 |
| $Fe_2Mo_3O_8$ | A | 58 | + 60 | − 390 | + 410 | + 40 | 1,696 | 0,820 | 4,21 |

(*) Valeur extrapolée.

VI.1 GRADIENT INDUIT ET CHAMP MAGNÉTIQUE HYPERFIN. — L'apparition d'un champ moléculaire peut modifier la grandeur du gradient de champ électrique ; les calculs du paragraphe IV.1 permettent de prévoir une augmentation de ce gradient, c'est bien ce que l'on observe expérimentalement pour le site B de $Fe_2Mo_3O_8$ (Fig. 13*c*), et la valeur $g\mu_B H = 13\ cm^{-1}$ permet d'en rendre compte correctement. Cette valeur n'est pas déraisonnable, comparée à la température d'ordre $T_N = 60$ °K à laquelle une théorie de champ moléculaire avec un spin 1/2 (voir § VI.2) et un seul sous-réseau magnétique fait correspondre une valeur $g\mu_B H \approx 20\ cm^{-1}$.

Les valeurs calculées pour le champ hyperfin (Tableau VI) sont en accord raisonnable avec les valeurs expérimentales si l'on prend

$$< r^{-3} >_{3d} = 0{,}40 \text{ U. A.}$$

comme nous l'avons fait pour le gradient de champ électrique, et un terme de Fermi proportionnel à − 500 kOe dans les sites B, − 460 dans les sites A, les deux valeurs données correspondant au spin maximum $< S_z > = S = 2$ ; ces valeurs de $H_{Fermi}$ sont du même ordre de grandeur que celles que l'on adopte habituellement [3] ; remarquons que ces calculs conduisent à des valeurs positives du champ hyperfin, comme dans $FeCO_3$ [42].

Les valeurs calculées pour le moment magnétique parallèle à l'axe trigonal sont pour les sites A et B de $Fe_2Mo_3O_8$ respectivement 4,21 et 4,85 $\mu_B$, ce qui s'accorde bien à la valeur moyenne 4,8 ± 0,3 $\mu_B$ que donne la diffraction de neutrons (qui en outre précise que l'ordre est antiferromagnétique [10]).

Le caractère ferromagnétique [10] et fortement anisotrope (§ V.1) de $FeZnMo_3O_8$ nous a permis d'observer le signe du champ hyperfin : un champ magnétique intense, 40 kOe, appliqué à 4,2 °K fait tourner les grains de l'échantillon en poudre ; l'aimantation des ions magnétiques qui occupent les sites B est alors parallèle au champ appliqué. Or le spectre Mössbauer montre que le champ appliqué s'est ajouté au champ hyperfin : *le champ hyperfin en site* B *est positif, conformément aux prévisions.* Remarquons que le spectre relevé à 40 kOe (Fig. 18) ne s'interprète pas parfaitement dans cette hypothèse ; l'absorption supplémentaire, en dessous de la courbe calculée, peut s'expliquer en partie par une orientation incomplète des grains, ce qui indiquerait que ces grains ne sont pas tous mono-cristallins.

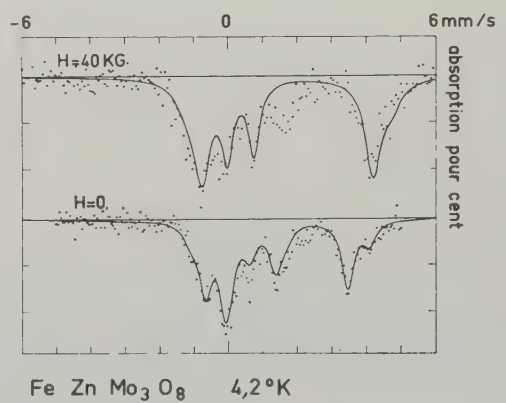


FIG. 18. — Effet d'un champ de 40 kOe parallèle au rayonnement $\gamma$ sur le spectre de $FeZnMo_3O_8$ à 4,2 °K. La courbe en trait plein, relative à l'absorption des sites B, est ajustée dans le cas $H_{ext} = 0$ et calculée dans le cas $H_{ext} = 40$ kOe en supposant la poudre totalement orientée.

VI.2 VARIATION THERMIQUE DE L'AIMANTATION SPONTANÉE, TEMPÉRATURES DE TRANSITION. — Nous avons établi au paragraphe V.2 que, pour le système $(Fe, Zn)_2Mo_3O_8$ dans lequel les moments magnétiques s'ordonnent parallèlement à l'axe trigonal l'évolution thermique du champ hyperfin doit être semblable à celle de l'aimantation spontanée.

Ainsi pour $Fe_2Mo_3O_8$ nous observons (Fig. 19) une température d'ordre magnétique $T_N = 60$ °K ; la transition s'effectue sans élargissement notable des raies. L'allure des courbes d'aimantation est beaucoup plus « carrée » que si l'on observait la plus carrée des lois de Brillouin ($\mathcal{B}_{1/2}$) ; cela pourrait provenir d'effets de magnétostriction [39], comme dans des spinelles [17], [36] assez modérés puisque la transition magnétique est du 2e ordre.

Pour $FeZnMo_3O_8$ nous devons distinguer le compor-

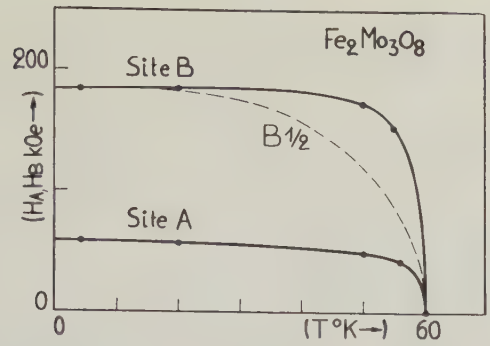


FIG. 19. — Variation thermique du champ interne dans les sites A et B de $Fe_2Mo_3O_8$ ; les courbes en trait plein sont expérimentales ; la courbe en pointillés : variation correspondant à une aimantation suivant la loi de Brillouin avec $J = 1/2$.

tement assez différent (Fig. 20) des sites normaux $B_0$ et des sites $B_1$ perturbés par l'inversion : l'aimantation des sites normaux diminue très sensiblement entre

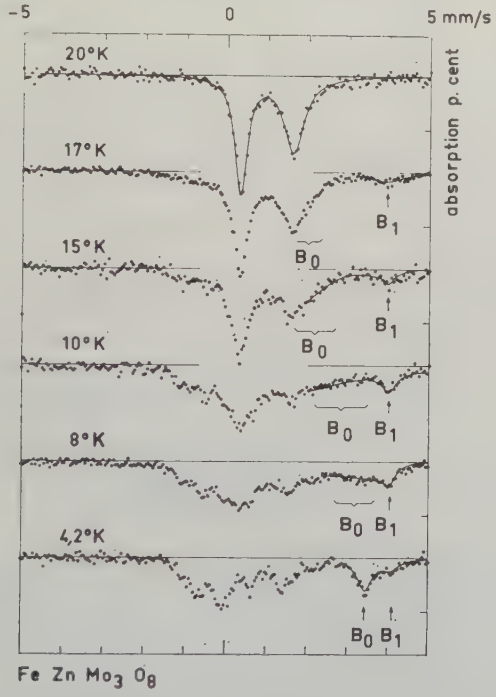


FIG. 20. — Spectres Mössbauer de $FeZnMo_3O_8$ en fonction de la température ; on a suivi l'évolution des raies de droite correspondant aux sites B normaux ($B_0$) et aux sites B perturbés par l'inversion ($B_1$).

8 et 10 °K et une extrapolation simpliste nous conduirait à admettre une température de Curie $T_c \simeq 10$ °K ; cette température paraît bien caractériser la force des interactions d'échange entre sites normaux $B_0$. L'aimantation dans les sites $B_1$ perturbés par la présence d'un fer tétraédrique voisin, demeure très importante à 10 °K et ne diminue notablement qu'au moment de disparaître, vers 20 °K qui est la vraie température d'ordre. Cela montre que les interactions d'échange A-B, antiferromagnétiques [10], sont, comme dans les spinelles, beaucoup plus fortes que les interactions B-B, ce qui est bien cohérent avec la température d'ordre de $Fe_2Mo_3O_8$ ($T_N = 60$ °K) beaucoup plus élevée. Entre 10 et 20 °K on peut décrire assez bien la situation en disant que les ions ferreux dans les sites normaux $B_0$ sont polarisés par les ions dans les sites $B_1$, dont l'aimantation est forte.

Les élargissements de raies que l'on observe vers 8-10 °K dans les sites $B_0$ et vers 17-20 °K dans les sites $B_1$ peuvent s'interpréter par des distributions d'aimantation analogues à celles que nous avons observées dans $ZnFe_2O_4$ [17] : la distribution statistique des ions produit une distribution spatiale de la grandeur des interactions d'échange. Il faut bien noter la grande sensibilité de l'aimantation aux effets de voisinage lorsque l'on est proche de la température de transition : il ne s'agit que d'effets de seconds ou troisième voisins, les effets de premiers voisins étant déjà pris en compte par la distinction entre sites « normaux » $B_0$ et sites « perturbés » $B_1$.

L'ordre magnétique n'apparaît dans

$$Fe_{0,5}Zn_{1,5}Mo_3O_8$$

qu'au-dessous de la température de l'hélium liquide ; les raies sont élargies au cours de la transition, ce qui est compréhensible vu la distribution des ions $Fe^{2+}$ et $Zn^{2+}$ en site B.

**Conclusion.** — L'ensemble des résultats expérimentaux paraît s'interpréter de façon assez cohérente dans le modèle ionique de champ cristallin que nous avons utilisé ; en l'absence d'autres résultats expérimentaux il ne paraît pas nécessaire de faire intervenir le mélange de la configuration fondamentale $^5D$ de l'ion ferreux avec des configurations de plus grande énergie.

Alors que la composante trigonale du champ cristallin est modérée relativement à la composante cubique dans la plupart des sites trigonaux déjà étudiés, tels que $FeCl_2$, $FeCO_3$, $FeSiF_6$, $6\,H_2O$ et $GeFe_2O_4$ [1], [2], [3] pour les sites octaédriques, ou tels que la wurtzite ZnS dopée en Fe-57 [4] pour les sites tétraédriques, dans les composés $(Fe, M)_2Mo_3O_8$ cette composante est particulièrement importante ; alors les propriétés électroniques de l'ion ferreux ne s'interprètent bien que si l'on développe cette composante jusqu'à l'ordre 4.

La diversité des propriétés magnétiques de la série de composés semble remarquable ; c'est l'existence d'un composé ferromagnétique qui nous a permis de déterminer le signe du champ interne par application d'un champ magnétique extérieur sur un échantillon en poudre.

Dans l'étude des composés $(Fe, Zn)_2Mo_3O_8$ nous avons mis en évidence deux conséquences possibles de la distribution statistique des ions : lorsque cette distribution respecte l'entourage immédiat de l'ion ferreux, comme dans $Fe_{0,5}Zn_{1,5}Mo_3O_8$ où tous les ions fer sont en site B et n'ont que des zinc pour premiers voisins divalents, le champ cristallin n'est

pas perturbé, ce que montrent les raies fines des spectres magnétiques au voisinage de 0 °K ; par contre les raies sont élargies au cours de la transition magnétique, ce qui traduit une distribution des interactions d'échange [17]. Au contraire lorsque l'entourage immédiat de l'ion ferreux n'est pas respecté, comme dans $FeZnMo_3O_8$ où des ions fer peuvent se substituer à des zinc en position de premiers voisins divalents, les raies des spectres magnétiques sont dédoublées au voisinage de 0 °K, ce qui démontre que le champ cristallin est perturbé par les effets de voisinage immédiat. Ces effets de premiers voisins sont de nature comparable, quoiqu'ils soient considérablement plus faibles, aux effets de voisinage observés lorsque l'ion ferreux est dilué dans ZnS [4].

L'étude expérimentale des spectres magnétiques des composés $Mn_2Mo_3O_8$, $Ni_2Mo_3O_8$ et $Co_2Mo_3O_8$ dopés en fer[57] est en cours.

## Bibliographie


[1] Ono (K.), Ito (A.) et Fujita (T.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1964, **19**, 2119.

[2] *a*) Johnson (C. E.), Marshall (W.) et Perlow (G. J.), *Phys. Rev.*, 1962, **126**, 1503.
*b*) Ono (K.) et Ito (A.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1964, **19**, 899.
*c*) Okiji (A.) et Kanamori (J.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1964, **19**, 908.

[3] Hartmann-Boutron (F.) et Imbert (P.), *J. Appl. Phys.*, 1968, **39**, 775.

[4] Gérard (A.), Imbert (P.), Prange (H.), Varret (F.) et Wintenberger (M.), *J. Phys. Chem. Sol.*, 1971, **32**, 2091.

[5] Czeskleba (H.), Imbert (P.) et Varret (F.), 17th Annual conference on magnetism and magnetic materials (Chicago 1971), à paraître.

[6] *a*) Ansell (G. B.) et Katz (L.), *Acta Cryst.*, 1966, **21**, 482.
*b*) Mac Carroll (W. H.), Katz (L.) et Ward (R.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 5410.

[7] Czeskleba (H.), Thèse, Université de Montpellier, 1972.

[8] Cotton (F. A.), *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1217.

[9] *a*) Sloncewski (J. C.), *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 1341.
*b*) Varret (F.) et Hartmann-Boutron (F.), *Ann. Phys.*, 1968, **3**, 157.

[10] Mériel (P.) et Czeskleba (H.), à paraître.

[11] Thenard (J.) et Victor (G.), *Nucl. Instr. Meth.*, 1971, **93**, 311.

[12] Gérard (A.) et Varret (F.), non publié.

[13] Karyagin (S. V.), *Sov. Phys. Solid. State*, 1966, **8**, 391.

[14] Gorter (E. W.), *Philips Res. Repts*, 1954, **9**, 295, 321, 403.

[15] Van Loef (J. J.), *Physica*, 1966, **32**, 2102.

[16] Sawatzky (G. A.), van der Woude (F.) et Morrish (A. H.), *Phys. Rev.*, 1969, **187**, 747.

[17] Varret (F.), Gérard (A.) et Imbert (P.), *Phys. Stat. Sol.* (*b*), 1971, **43**, 723.

[18] $p_{th}(i) = C_3^i\, q_A^i (1 - q_A)^{3-i}$.

[19] *a*) Low (W.) et Weger (M.), *Phys. Rev.*, 1960, **118**, 1119.
*b*) Palumbo (D.), *Nuovo Cimento*, 1958, **8**, 271.

[20] Eicher (H.), *Z. Physik*, 1963, **171**, 582.

[21] Ingalls (R.), *Phys. Rev.*, 1963, **133 A**, 787.

[22] $c/a = 1{,}741$ à 300 °K ; 1,743 à 77 °K ; 1,743 à 4,2 °K, Kleinberger (R.), Comm. privée.

[23] Slack (G. A.), Ham (F. S.), et Chrenko (R. M.), *Phys. Rev.*, 1966, **152**, 376.

[24] Low (W.), Paramagnetic Resonance, *Solid State Physics*, **Suppl., 2**, 1960.

[25] Eibschutz (M.) et Ganiel (U.), *Solid State Comm.*, 1968, **6**, 775.

[26] Stevens (K. W. H.), *Proc. Phys. Soc.* (London), 1952, **A 65**, 209.

[27] Hutchings (M. T.), *Solid State Physics*, 1964, **16**, 227.

[28] Sous-programme AEJAC du D. C. E. (Saclay), sur IBM 360-91.

[29] Abragam (A.) et Boutron (F.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1961, **252**, 2404.

[30] Pryce (M. H. L.), *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 1107.

[31] Artman (J. A.), Muir (A. H.), Wiedersich (H.), *Phys. Rev.*, 1968, **173**, 337.

[32] Freeman (A. J.) et Watson (R. E.), *Phys. Rev.*, 1963, **131**, 2566.

[33] Owen (J.) et Thornley (J. H. M.), *Repts Prog. Phys.*, 1966, **29**, II, 673.

[34] Sternheimer (R. M.), *Phys. Rev.*, 1963, **130**, 1423.

[35] Rossiter (M. J.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, **26**, 775.

[36] Varret (F.), Gérard (A.), Hartmann-Boutron (F.), Imbert (P.) et Kleinberger (R.). Proceedings of the Conference on the Application of the Mössbauer Effect (Tihany, 1969). Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences.

[37] Imbert (P.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1966, **263**, 184.

[38] Imbert (P.), Varret (F.), non publié.

[39] Bean (C. P.) et Rodbell (D. S.), *Phys. Rev.*, 1962, **126**, 104.

[40] Jacobs (I. S.), *J. Appl. Phys.*, 1963, **34**, 1106.

[41] Critère de moindres carrés : sous-programme AMAGT du DCE, CEA Saclay.

[42] Gonser (U.), Housley (R. M.) et Grant (R. W.), *Phys. Lett.*, 1969, **29 A**, 36.

[43] Wolf (W. P.), *J. Physique*, 1971, suppl. C 1, **32**, fasc. 2-3, 26.

[44] Dans le cas des spinelles, la différence de facteur $f$ est de quelques pour cent à température ambiante, et devient négligeable à basse température (cf. réf. [16]).

[45] Pour $Fe_2Mo_3O_8$, en site B, dans la base standard $|\, L_z\, S_z >$

$$|\, \varphi > = 0{,}816\, |\, \pm 2 \pm 2 > \mp 0{,}007\, |\, \pm 2 \mp 1 > \mp 0{,}091\, |\, \pm 10 > \mp 0{,}315\, |\, 0 \pm 1 > - 0{,}002\, |\, 0 \mp 2 > \mp 0{,}455\, |\, \mp 1 \pm 2 > + 0{,}000\, |\, \mp 1 \mp 1 > - 0{,}140\, |\, \mp 20 > .$$

phys. stat. sol. (b) **43**, 723 (1971)

Subject classification: 6.1; 18.3

*Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique,*
*Centre d'Études Nucléaires de Saclay*

# Magnetic Field Distribution Analysis of the Broadened Mössbauer Spectra of Zinc Ferrite

By

F. Varret, A. Gerard[1]), and P. Imbert

In some magnetically ordered compounds, broadened Mössbauer spectra are interpreted as arising from hyperfine field ($H_n$) distributions. These distributions measured at several temperatures are used to determine both a possible distribution of transition temperatures in the sample as well as the set of curves of $H_n$ as a function of temperature. The method of calculation is applied to $ZnFe_2O_4$.

Les spectres Mössbauer élargis de certains composés magnétiques peuvent traduire des distributions du champ magnétique interne ($H_n$). Ayant déterminé les distributions de $H_n$ à différentes températures, il est possible d'en déduire à la fois une éventuelle distribution de la température de transition ($T_N$) dans l'échantillon et le réseau des courbes donnant l'évolution thermique de $H_n$. Nous avons appliqué la méthode à l'étude de $ZnFe_2O_4$.

## 1. Introduction

Broadening and structure in Mössbauer spectra are usually attributed to various relaxation phenomena [1, 2] or to hyperfine parameters distributions. For $ZnFe_2O_4$ where broadened Zeeman spectra are observed below the Néel temperature we interpret our results in terms of an hyperfine field ($H_n$) distribution. The low temperature spectrum may indicate the physical origin of the spreading:

a) if broadening remains even at saturated magnetization, $H_n$ will be proportional to the local reduced magnetization with a coefficient varying through the sample. That may be produced by the spreading of the magnetic moments of the iron, as observed in disordered Fe–Pd alloys [3], or by different values of the core term of the hyperfine structure, as observed in the two sites of inverse spinels [4] and in disordered alloys, related to the neighbourhood of iron [5]. This kind of behaviour needs chemical disorder or multiple sites for iron, and is not observed in the normal spinel $ZnFe_2O_4$;

b) if, as observed in $ZnFe_2O_4$ (Fig. 1), broadening has very much decreased near 0 °K, it may be assumed that $H_n$ and the reduced magnetization are proportional with the same coefficient everywhere in the sample: at the B site of the partly inverse spinels Co, Mn, Mg ferrites [6], and of Zn–Mn ferrite [7] a spreading of exchange interactions is evoked to explain the observed broadening. In $FeF_3$ relaxation phenomena have been evoked [8]: however the broadening depends on the quality of the preparation and it seems more reasonable to admit a spreading of $T_N$ due to some inhomogeneity of the samples [9].

[1]) Institut de Physique, Université de Liège, Belgique.

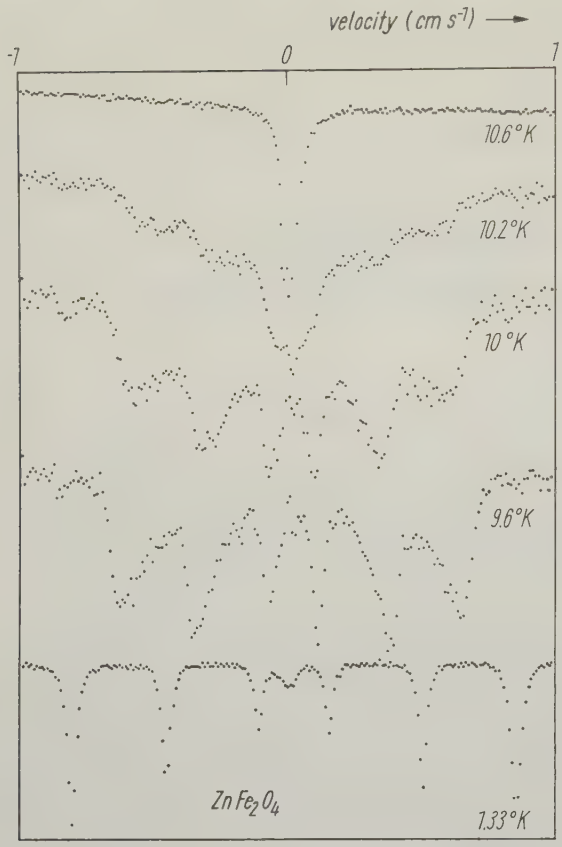


Fig. 1. Mössbauer spectra of $ZnFe_2O_4$; a small central absorption due to an impurity has been subtracted except for the 1.33 °K spectrum

As for $ZnFe_2O_4$, Sawicki [10] has interpreted spectra very similar to ours by assuming the coexistence of two magnetic models with two different $T_N$. We think rather that there is a "quasi-continuous" spreading of the magnetization in $ZnFe_2O_4$. Other Mössbauer results by Konig et al. [11] concern mainly the magnetic structure of $ZnFe_2O_4$.

## 2. Computer Fitting

Each spectrum, taken at the temperature $T$, is fitted (Fig. 2a) by the least square algorithm of Marquardt [12] to a theoretical spectrum built with the following superimposed components:

a) Several Zeeman sextuplets of Lorentzian lines calculated with regularly spaced $H_n$-values;

b) A spectrum corresponding to the paramagnetic phase, whose shape is calculated from an experimental spectrum for $T \gg T_N$.

For the Zeeman components, the $H_n$-values, the isomer shift (I.S.), the quadrupolar interaction ($\varepsilon$), the line-width and the relative intensities of the lines are fixed; only the weights ($P$) of the sextuplets are fitted, and the weight

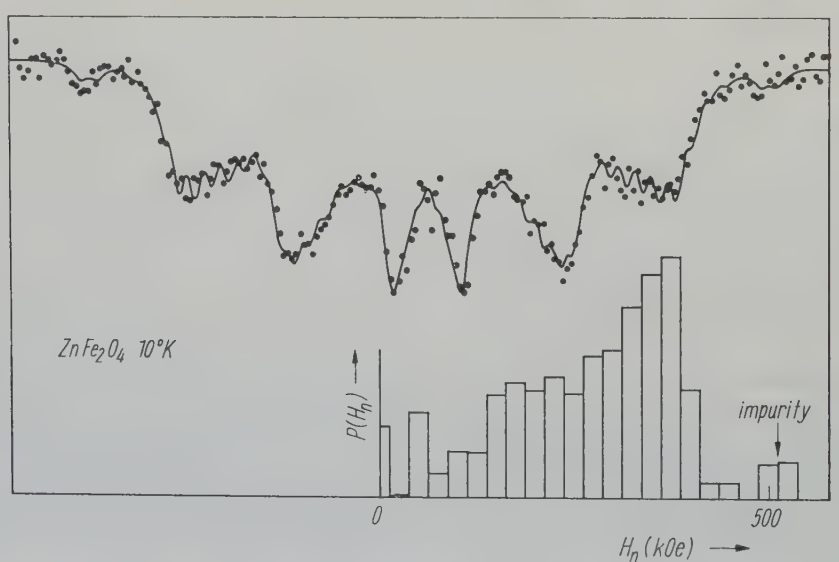


Fig. 2. Computer fitting: experimental and calculated spectra; the field distribution is shown as an histogram

of the paramagnetic component. The results of the calculation is a curve $P_T(H_n)$ giving the normalized distribution of $H_n$ at the temperature $T$ (Fig. 2); the paramagnetic contribution $P_T(0)$ is a Dirac $\delta_T$-distribution, whose weight is equal to the paramagnetic fraction.

*$P_T(H_n)\, dH_n$ is the ratio of $^{57}Fe$ nuclei whose hyperfine fields, at the temperature $T$, lie between $H_n$ and $H_n + dH_n$ .*

### 3. Principles of the Calculation

Let us suppose that to each particular value $H_n$ from such a distribution of hyperfine fields corresponds a well defined thermal variation law $H_n(T)$. This assumption implies that the $H_n(T)$ curves do not intersect each other and that a single parameter is needed to label the curves. It is convenient to choose $T_N$ as a labeling parameter in the particular case where each curve $H_n(T)$ has its own magnetic ordering temperature $T_N$, what we assume for simplicity in the following statement of the method:

Let $Q_\theta$ be the fraction of the sample whose $T_N$ is less than or equal to $\theta$. All the curves $H_{nT_N}(T)$ corresponding to $Q_\theta$ are located under the bordering curve $H_{n_\theta}(T)$; at given temperature $T < \theta$, all the corresponding values of $H_n$ are less than or equal to $H_{n_\theta}(T)$; so, the sum of the corresponding probabilities $P_T(H_n)$ is equal to the constant $Q_\theta$ (which does not depend on $T$):

$$\int_0^{H_{n_\theta}(T)} P_T(h_n)\, \mathrm{d}h_n = Q_\theta = \text{const} . \tag{1}$$

Now, starting from experimental data, we define the function $Q(H_n, T)$ by using the same integral:

$$\int_0^{H_n} P_T(h_n)\, \mathrm{d}h_n = Q(H_n, T) \ ; \tag{2}$$

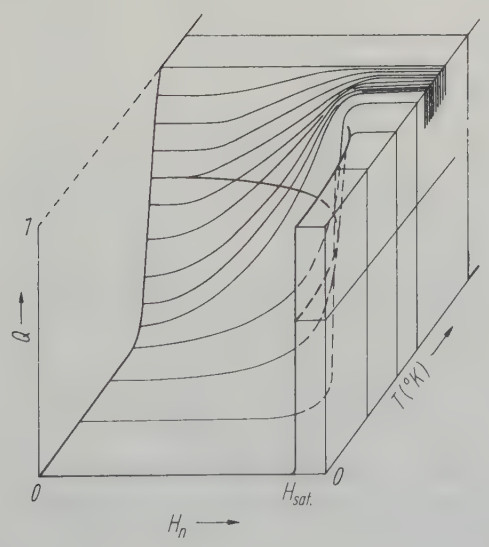


Fig. 3a. Representation of the surface $Q = Q(H_n, T)$ in the axes $H_n$, $T$, $Q$; intersection by a plane $Q$ = const has been drawn

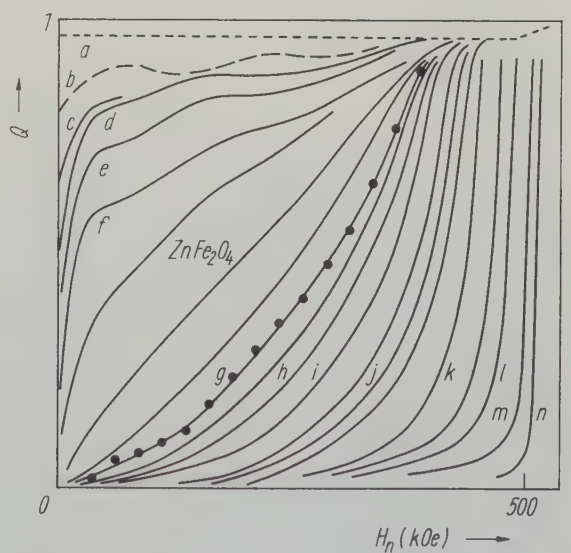


Fig. 3b. Set of the experimental curves $Q_T(H_n)$: integration over $H_n$ has been made by adding the areas of rectangles of the histograms $P_T(H_n)$, and the resulting values for $T$ = 10 °K are plotted. a) 77 °K, b) 15 °K, c)12 °K, d) 11 °K, e) 10.6 °K, f) 10.4 °K, g) 10 °K, h) 9.8 °K, i) 9.6 °K, j) 9 °K, k) 8 °K, l) 6 °K, m) 4.2 °K, n) 1.3 °K

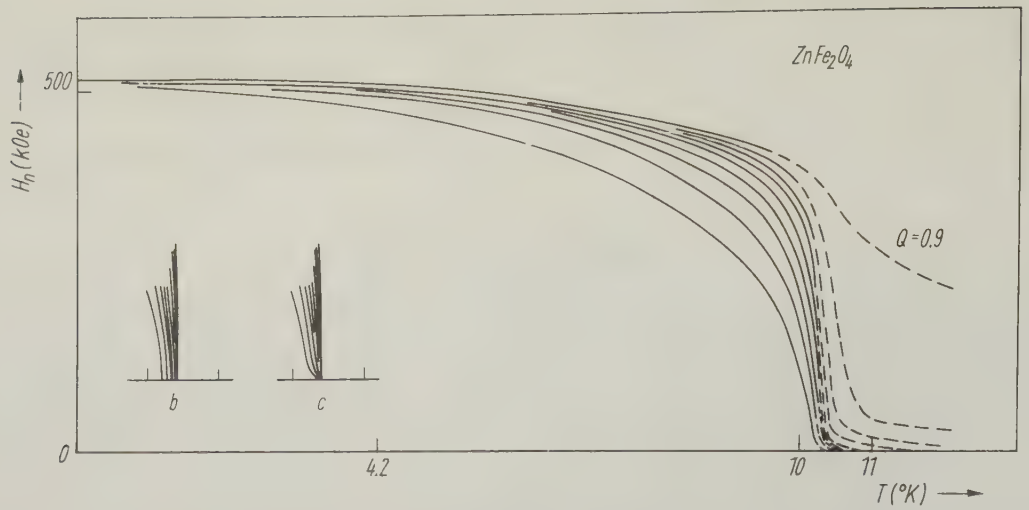


Fig. 4. Set of the experimental curves $H_n(T)$ corresponding to $Q = 0.1; 0.2; \ldots; 0.9$; in part b) and c) are shown possible behaviours of the magnetization near $T_N$

*$Q(H_n, T)$ is the ratio of $^{57}Fe$ nuclei whose hyperfine fields, at the temperature $T$, are less than or equal to $H_n$.* $Q(0, T)$, being the integral of a $\delta$-function, is of course equal to the paramagnetic ratio at the temperature $T$.

In $H_n$-, $T$-, $Q$-axes, this function $Q(H_n, T)$ defines a surface (Fig. 3a) having the following properties:

a) the comparison of equations (1) and (2) leads to the equation $H_n = H_{n\theta}(T)$ when $Q(H_n, T)$ is equal to the constant $Q_\theta$. *The section by a plane $Q = Q_\theta$ gives the curves $H_{n\theta}(T)$ characteristic of a fraction of the sample (whose transition temperature is $\theta$)*; $\theta$ can be found on this curve when $H_n$ is zero (Fig. 4);

b) the trace in the plane $H_n = 0$ gives the thermal variation of the paramagnetic ratio; *its derivative versus $T$ is interpreted as the distribution of $T_N$.*

It is interesting to draw (Fig. 3b) the set of curves $Q_T(H_n)$ at constant temperature:

(i) $Q_T(H_n)$ is a monotonically increasing function of $H_n$;

(ii) the completely paramagnetic region is characterized by $Q_T(H_n) = 1$;

(iii) the perfect ordered state with an unique value $H_0$ of the hyperfine field is described by a "step function" varying from 0 to 1 when $H_n$ crosses the value $H_0$.

The analysis of the spectra can thus be divided into four steps:

1. Determination of the curve $P_T(H_n)$ for each temperature by fitting the computer constructed spectrum to the experimental shape (Fig. 2).

2. Integration of $P_T(H_n)$ to obtain $Q(H_n, T)$ (Fig. 3b).

3. Deduction of the magnetization curves by cutting the surface $Q(H_n, T)$ (Fig. 3 and 4).

4. deduction of the distribution of $T_N$: by measuring in Fig. 3b the average slope of the trace $Q(0, T)$ between successive values of $T$, we get its derivative as made of rectangles.

When $T_N$ is unique the method remains valid by using an other parameter than $T_N$ for indentifying the different curves $H_n(T)$; one may run the calculations over the first three steps which do not involve the parameter of identification ($T_N$ or others); the surface $Q(H_n, T)$ may be cut by equidistant planes.

Table 1

Mössbauer data for $ZnFe_2O_4$. given in mm $s^{-1}$ (except $H_n$ given in kOe); $\varepsilon = (e^2 q Q/8)(3\cos^2\theta - 1)$ is the quadrupolar shift of the Zeeman lines. Isomer shifts (I.S.) are relative to $^{57}Co$ sources in copper; these data result from conventional fits (2 or 6 lines) which do not involve $H_n$-distributions

| $T$ (°K) | I.S. | $\Delta E_{para} = \frac{1}{2} e^2 q Q$ | $\langle\varepsilon\rangle$ | $\langle H_n\rangle$ | $\Gamma_{exp}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 300 | 0.126 ± 0.004 | 0.330 ± 0.004 | | | 0.318 |
| 77 | 0.241 ± 0.01 | 0.305 ± 0.01 | | | 0.284 |
| 15 | 0.245 ± 0.01 | 0.310 ± 0.01 | | | 0.308 |
| 12 | 0.249 ± 0.01 | 0.309 ± 0.01 | | | 0.318 |
| 11 | 0.245 ± 0.01 | 0.316 ± 0.01 | | | 0.358 |
| 1.33 | 0.244 ± 0.01 | | −0.016 ± 0.01 | 512 ± 1 | 0.368 |

## 4. Experimental Features

Our sample has been prepared by Boucher [13] by a ceramic method at 1250 °C. Temperature has been regulated within 0.01 °K (near 10 °K) by use of a germanium thermometer and we expect that the temperature swing in the sample did not exceed 0.05 °K. All the spectra (Fig. 1) have been recorded during the whole velocity waveform (triangular and symmetric) in order to correct solid angle effects by superimposing the two half-spectra.

Preliminary data are shown in Table 1. The small quadrupolar splitting $\Delta E$ deduced from the paramagnetic spectra arises from the trigonal crystalline field acting on the $Fe^{3+}$ ions (S-state ions) at the octahedral (B) sites of the spinel. At 1.33 °K the mean quadrupolar shift is

$$\langle\varepsilon\rangle = \left\langle \frac{1}{8} e^2 Q q (3\cos^2\theta - 1) \right\rangle$$

of the Zeeman lines is very small (−0.016 mm $s^{-1}$) and may be neglected when fitting the $H_n$-distributions below $T_N$. An impurity paramagnetic till 1.33 °K (a few per cent) has been substracted from all the spectra (except 300 °K) before further calculations (Fig. 1).

Due to the features of our fitting programm, we have taken 21 Zeeman sextuplets with the following data: I.S. = 0.24 mm $s^{-1}$ for a source of $^{57}Co$ in Cu; $\varepsilon = 0$; relative intensities of the lines 3, 2, 1, 1, 2, 3; line width $\Gamma = 0.4$ mm $s^{-1}$; the $H_n$-values are regularly spaced from 25 to 525 kOe, with 21 initially nul weights. The shape of the paramagnetic component has been calculated from the experimental 77 °K spectrum. For $T \leqq 8$ °K, when the line-widths are smaller

Table 2

Mean internal fields, line widths and isomer shifts in $ZnFe_2O_4$ far below $T_N$; the slight discrepancy with Table 1 for $T =$ = 1.33 °K arises from the assumption $\varepsilon = 0$ used in the $H_n$-distribution computer fits

| $T$ (°K) | 1.33 | 4.2 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|
| $\langle H_n$ (kOe)$\rangle$ | 512 | 502 | 482 | 466 |
| $\Gamma$ (mm $s^{-1}$) | 0.390 | 0.418 | 0.480 | 0.586 |
| I.S. (mm $s^{-1}$) | 0.241 | 0.242 | 0.240 | 0.243 |

than the fixed spacing between the values of $H_n$, we use a free six-lines spectrum superimposed to a reduced number (16 to 18) of fixed sextuplets. A satisfactory fit requires 0.2 min on an average with an IBM 360-91 computer.

The number of components and the linewidth have been chosen so that the remaining bumps of the calculated spectra are comparable with the statistical spread of the experimental spectrum (Fig. 2) which has been kept small by use of high counts (about $2 \times 10^6$ counts per channel). An impurity towards 500 kOe (about 3%) may be probably attributed to $Fe_2O_3$.

The corresponding results and the analysis of the distributions are shown in Fig. 1, 2, 3 b, 4 and in Table 2.

## 5. Discussion

It is remarkable that the broadening of the spectra is still visible at temperatures far below $T_N$, such as 4.2 °K (see the experimental line widths $\Gamma_{exp}$ given in Table 2).

Relaxation effects cannot account for such a broadening below $T_N$:

Critical fluctuations could only occur in the very close neighbourhood of $T_N$ [15]. On the other hand effects of superparamagnetism are unlikely: firstly neutron diffraction studies [11, 13] have shown an antiferromagnetic ordering at $T_N = (10.6 \pm 0.3)$ °K, in rather good agreement with our Mössbauer experiments and the data of other techniques reported in [13, 14], although the characteristic times of measurement are very different. Secondly, superparamagnetism of ultrafine grains is ruled out by the conditions of preparation (temperature etc.) and by X-rays observations, while superparamagnetism of very small regions through the crystals, as invoked for $CaFe_2O_4$ near 200 °K [16], may be ruled out by the simple following calculations:

Assuming that such a superparamagnetism occurs in $ZnFe_2O_4$ below $T_N$, we calculate as in [16] the size of hypothetical superparamagnetic domains by using the relation

$$\tau \approx 10^{-9} \exp\left(\frac{K\,N}{n\,kT}\right).$$

We start from the slight broadening of the lines at 4.2 °K (compared to the lines at 1.33 °K, see Table 2); it would roughly correspond to a relaxation time $\tau$ of about $10^{-7}$ s (see for instance Fig. 6 of [1]); the magnetic anisotropy $K$ may be evaluated to be about $10^5$ erg $\times$ cm$^{-1}$, as assumed in $CaFe_2O_4$.

The result is that there would be only $N = 400$ magnetic moments in a domain instead of $10^4$ in $CaFe_2O_4$. Then it would obviously be impossible of observing any resolved magnetic pattern by means of neutron diffraction.

An alternative point of view assuming for these domains a minimum of ten magnetic unit cells along the three directions leads to a limit of 0.3 °K for the range of temperature below $T_N$ where such a superparamagnetism might occur.

As a final remark, we have to notice that this kind of calculation neglects interactions between superparamagnetic domains, whose real relaxation frequencies are certainly much slower than calculated above. So, for the magnetic region we have surely overestimated the possibilities of relaxation effects.

In the paramagnetic spectra however the situation is rather different. As a small degree of inversion is likely [17] ($\leqq 3\%$ in our sample [13]) cluster superparamagnetism may occur above $T_N$. So relaxation effects are presumed to be more appropriate to account for the broadening of the paramagnetic doublet

than the hypothesis of static hyperfine fields distributions as assumed in the above computer fitting. Then the results of our calculations above $T_N$ (curves with bumps for $T \geqq 10.6$ °K in Fig. 3b, dotted curves in Fig. 4) have probably no physical meaning. On the contrary below the temperature range where the magnetic transition takes place (a few $10^{-1}$ °K) we think that the curves in Fig. 4 (full lines) represent real magnetization curves.

From Fig. 4 it is obvious that most of the magnetic moments in $ZnFe_2O_4$ are following a "more square" thermal variation law than predicted by Brillouin's law. That has been observed too by neutron diffraction [13, 14] and may be due to some exchange magnetostriction [18] as in the similar antiferromagnetic spinels with B–B interactions $ZnCr_2O_4$ and $MgCr_2O_4$ which even exhibit a first-order magneto-crystalline transition [19]; as discussed in [19] biquadratic exchange effects are probably weak in these spinels.

An important question is whether there is a spread of $T_N$ (and then magnetically independent systems). We cannot use the curves in the vicinity of $H_n = 0$ (dotted lines in Fig. 4) as real magnetization curves. Attemptatively we might extrapolate the solid lines as in Fig. 4b and so we get a spread of $T_N$ smaller than 0.2 °K; but we may also collapse the lines as in Fig. 4c, resulting in a unique $T_N$.

For supporting this hypothesis of a spread of $T_N$ local defects or strains in the presence of exchange magnetostriction could vary $T_N$ through the sample from one microcrystal to another. Unfortunately, we have not found any qualitative dependence of the spectra on grain size, no more than on the way of preparation: ceramic method or coprecipitation.[2])

In the second hypothesis (spread of $H_n$ but unique $T_N$) we have to look for defects in the chemical structure: Lotgering [17] has shown by susceptibility measurements a small inversion degree in zinc ferrite; Gros has pointed out that small amounts of $Fe^{2+}$ increase strongly the broadening of the magnetic lines [14]. Then we have additional A–B stronger magnetic interactions, incomplete B–B interactions and perhaps disordered anisotropic ions in a system very sensible to defects (as evidenced by exchange magnetostriction); the spread of magnetization resulting of such a disorder has been qualitatively depicted in the system (Ni, Zn) $Fe_2O_4$ ([20], Fig. 10) by a hypothetical set of curves similar to our one (Fig. 4c).

Further Mössbauer experiments could perhaps test the influence of these different kinds of defects by substituting foreign ions in the lattice, as far as the substitutional sites may be unambiguously determined.

## 6. Conclusion

We have developed an original method for analysing broadened Mössbauer spectra when such a broadening originates from hyperfine field distributions, and pointed out that it is in principle possible to follow separately the thermal variation of each present internal field in the sample. This method has been applied to study the magnetic transition in the spinel $ZnFe_2O_4$, and might have some generality if, as noticed by Wertheim [9], several compounds where broadening has been attributed to a spin relaxation time comparable to the Larmor period are in fact dealing with a lack of crystal perfection and a spreading of the interactions.

[2]) Samples made in Saclay by Dr. R. Saint-James.

*Acknowledgements*

We are indebted to Mrs. F. Hartmann-Boutron and to Dr. Y. Gros for numerous stimulating discussions.

## References

[1] H. H. Wickman, Mössbauer Effect Methodology, Vol. 2, Ed. I. J. Gruverman, Plenum Press, New York 1966 (p. 39).
[2] D. W. Collins, J. T. Dehn, and L. N. Mulay, Mössbauer Effect Methodology, Vol. 3 Ed. I. J. Gruverman, Plenum Press, New York 1967 (p. 103); and references therein.
[3] W. L. Trousdale, Cheng Jyi Song, and G. Longworth, Mössbauer Effect Methodology, Vol. 2, Ed. I. J. Gruverman, Plenum Press, New York 1966 (p. 77).
[4] B. J. Evans, Mössbauer Effect Methodology, Vol. 4, Ed. I. J. Gruverman, Plenum Press, New York 1968 (p. 139); and references therein.
[5] J. Danon, Chem. Appl. of Mössbauer Spectroscopy, Eds. V. I. Goldanskii and R. H. Herber, Academic Press, Inc., 1968 (p. 197).
[6] G. A. Sawatzky, F. van der Woude, and A. H. Morrish, J. appl. Phys. **39**, 1204 (1968).
[7] L. Czer, I. Dezsi, I. Gladkih, L. Keszthelyi, D. Kulgawczuk, N. A. Eissa, and E. Sterk, phys. stat. sol. **27**, 131 (1968).
[8] L. M. Levinson, M. Luban, and S. Strikman, Phys. Rev. **177**, 864 (1968).
[9] G. K. Wertheim, Mössbauer Effect Methodology, Vol. 4, Ed. I. J. Gruverman, Plenum Press, New York 1968 (p. 159).
[10] J. Sawicki, Czech. J. Phys. **17**, 371 (1967).
[11] K. Konig, E. F. Bertaut, Y. Gros, M. Mitrikov, and G. Chol, Solid State Commun. **8**, 759 (1970).
[12] D. W. Marquardt, J. Soc. Ind. appl. Math. **11**, 431 (1963).
[13] B. Boucher, R. Buhl, and M. Perrin, to be published.
[14] Y. Gros, Thesis, University of Grenoble, 1970.
[15] P. Heller, Rep. Progr. Phys. **30**, 731 (1967).
[16] H. Yamamoto, T. Okada, H. Watanabe, and M. Fukase, J. Phys. Soc. Japan **24**, 275 (1968).
[17] F. K. Lotgering, J. Phys. Chem. Solids **27**, 139 (1965).
[18] C. P. Bean and D. S. Rodbell, Phys. Rev. **126**, 104 (1962).
[19] F. Varret, A. Gerard, F. Hartmann-Boutron, P. Imbert, and R. Kleinberger, Proc. Mössbauer Conf., Tihany 1969, to be published.
F. Hartmann-Boutron, A. Gerard, P. Imbert, R. Kleinberger, and F. Varret, C. R. Acad. Sci. (France) **268B**, 906 (1969).
[20] J. M. Daniels and A. Rosencwaig, Canad. J. Phys. **48**, 381 (1970).

*(Received November 23, 1970)*

*J. Phys. Chem. Solids* Pergamon Press 1971. Vol. 32, pp. 2091–2100. Printed in Great Britain.

# $Fe^{2+}$ IMPURITIES, ISOLATED AND IN PAIRS, IN ZnS AND CdS STUDIED BY THE MÖSSBAUER EFFECT

A. GERARD*, P. IMBERT†, H. PRANGE‡, F. VARRET† and M. WINTENBERGER§

(*Received* 14 *August* 1970; *in revised form* 3 *December* 1970)

**Abstract**—Mössbauer effect studies of divalent iron impurities substituting the metal ion at tetrahedral sites in cubic ZnS and hexagonal ZnS and CdS were performed. No indication of a static Jahn–Teller distortion for the isolated $Fe^{2+}$ ions was found. For the case when one next metal neighbor is also replaced by $Fe^{2+}$ or by another impurity a strong quadrupole splitting was visible already at room temperature.

In a cubic tetrahedral crystalline environment the ground state of the $3d^6$ electronic configuration of the $Fe^{2+}$ ion is a degenerate orbital doublet of symmetry $E_g$. Goodenough [1] has discussed the possibility of static Jahn–Teller distortions in this case. He pointed out that the anisotropy energy associated with an isolated tetrahedral complex is considerably smaller than that associated with an isolated octahedral complex containing for example $Cu^{2+}$. As a consequence in a crystal long range elastic coupling between sites occupied by Jahn–Teller ions would influence much more strongly the manifestation of static Jahn–Teller distortions in the case of tetrahedral site $Fe^{2+}$ ions.

The Mössbauer effect in $^{57}Fe$ represents an appropriate method to detect possible localized static distortions from cubic symmetry. We present here results of an investigation of the quadrupole interaction in $Fe^{2+}$ as a substitutional impurity on tetrahedral sites in ZnS and CdS. Samples with different concentrations allowed us to detect effects produced by adjacent impurity sites. These effects were also present when the neighboring impurity of $Fe^{2+}$ was another metallic but non Jahn–Teller ion.

ZnS and CdS crystallize in the cubic blende as well as the hexagonal wurtzite structure [2, 3]. In blende the metal ions are located in a purely cubic crystal field whereas in wurtzite an additional small trigonal component is present [4].

Two earlier investigations of $Fe^{2+}$ in ZnS by Mössbauer spectroscopy have led to apparently contradictory results: Marfunin and Mkrtchyan [5] have found a quadrupole splitting of 0·80 mm/s at room temperature and of about 2·05 mm/s at 80°K in natural crystals of blende and wurtzite. This splitting is attributed by them to a possible Jahn–Teller distortion; on the other hand Belozerskii *et al.* [6] using ZnS wurtzite containing $^{57}Co$ as source did not observe any splitting but only a broadening of the Mössbauer line at 78°K.

Slack *et al.* [7, 8] have measured the optical absorption of $Fe^{2+}$ impurities in cubic ZnS in the near and far infrared. Their results are in satisfactory agreement with the predictions of crystal field theory for $Fe^{2+}$ at cubic tetrahedral lattice sites; however, in their sample with the highest concentration of iron a number of $Fe^{2+}$ ions did not seem to behave as isolated ions. The value they obtained for the spin-orbit splitting in the $E_g$ ground state seems to indicate that it is not appreciably

*Institut de Physique, Université de Liège, Belgium.
†SPSRM, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, France.
‡Institut für Technische Kernphysik der TH Darmstadt, Germany (Fed. Rep.).
§Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, BP 319, Grenoble, France.

reduced by a dynamic Jahn–Teller mechanism as described by Ham [9].

*Samples and experimental features*

Synthetic powder samples of ZnS blende and wurtzite and CdS wurtzite containing different concentrations of iron (enriched in $^{57}Fe$) and in some cases of additional impurities ($Cd^{2+}$ in ZnS and $Zn^{2+}$ in CdS) have been prepared by mixing the sulfides and by firing at appropriate temperatures*. The structure was established by X-ray analysis at room temperature.

Measurements of the gamma resonance absorption were performed with a $^{57}Co$ source in copper, moved by a linear velocity transducer (symmetrical triangular velocity signal). The linearity and calibration of the velocity scale were carefully checked by using metallic iron and $Fe_2O_3$ absorbers as references, and experimental line widths were less than 0·25 mm/s.

The sample temperature was controlled with germanium thermometers or thermocouples during the experiments, and was kept constant with an accuracy better than ± 0·1°K.

*Mössbauer spectra of* $Fe^{2+}$ *in* ZnS *and* CdS

The iron concentration of the absorber samples, investigated in the temperature range from 1·4°K to room temperature, was varied between 0·2 and 31 at.%.

Apart from slight variations in the line widths no noticeable difference could be found in the spectra for the two ZnS modifications. The spectra could be explained by a superposition of one central line not split at room temperature and of a doublet with identical isomer shifts characteristic of $Fe^{2+}$. The relative intensities of these contributions are independent of temperature but change with iron concentration (Fig. 1); being suppressed at very low concentration the doublet becomes dominant when 6 per cent of the metal atoms

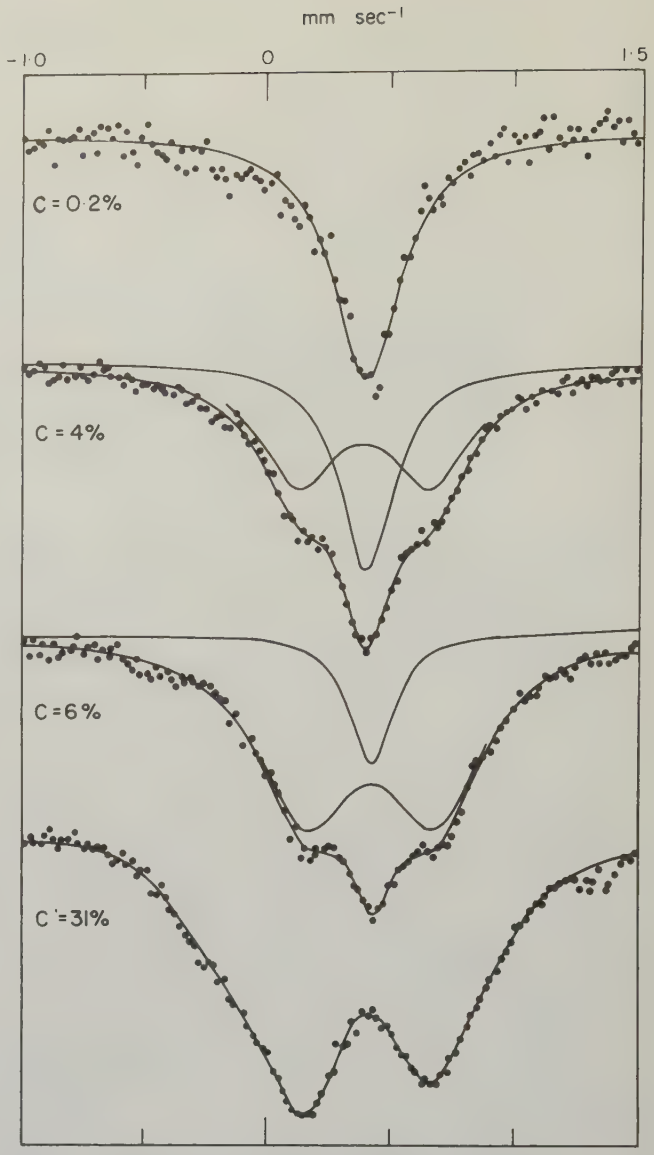


Fig. 1. ZnS wurtzite: Mössbauer spectra at room temperature for different iron concentrations *c* in atomic per cent.

in the host lattice are replaced by iron. This could explain the differences between the results of Ref. [5] and [6]. The splitting of the doublet is concentration independent; however, if the concentration exceeds 10 per cent a certain line broadening is noticed, particularly near 77°K.

At very low temperature (Fig. 2) the separation $\Delta E_0$ of the two lines in the doublet is about 3 mm/s, 3·19 mm/s for ZnS and 2·86 mm/s for CdS at 4·2°K. On the other hand the central part of the spectra is strongly con-

*The samples were partly prepared by Mme Saint-James and Mme Carcaillet (SPSRM–CEN de Saclay).

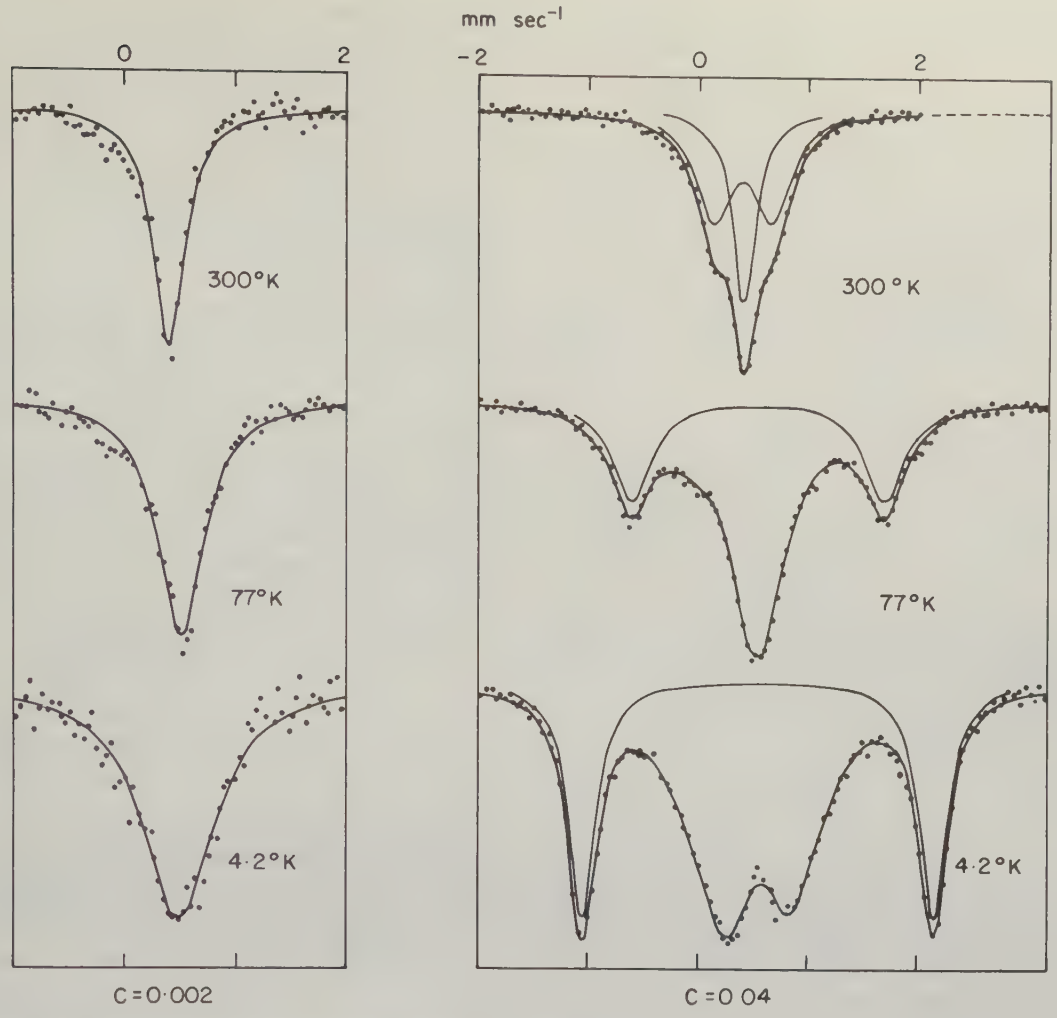


Fig. 2. ZnS wurtzite: Mössbauer spectra at different temperatures for iron concentrations $c = 0{\cdot}2$ and 4 per cent.

centration dependent; at low temperatures it broadens the more the higher the concentration is and changes from a single line at lower concentration to a broad, doubly peaked absorption region at concentrations of some per cent*.

Our experimental results may be reasonably explained by distinguishing between two kinds of impurity sites: those having no other impurity atom amongst their 12 nearest metal neighbors, and those which have at least one of the 12 next metal neighbors replaced by another $Fe^{2+}$ ion. We shall call the former ones 'isolated' ions.

The fraction of isolated ions depends on concentration. If all impurity atoms are substitutionally incorporated and randomly distributed in the host lattice, it is given by the curve 1 in Fig. 3 [10]. Within the experimental error the measured relative intensity of the central line varies according to this statistical distribution curve for the isolated ions (Fig. 3). Hence the doublet corresponds to $Fe^{2+}$ having one or more iron ions among the 12 nearest metal neighbors. For concentrations $c < 5$ per cent the doublet represents mainly the contribution of ions associated in

*A slight disymmetry in some spectra originates from the presence of very small amounts of $Fe^{3+}$ ions.

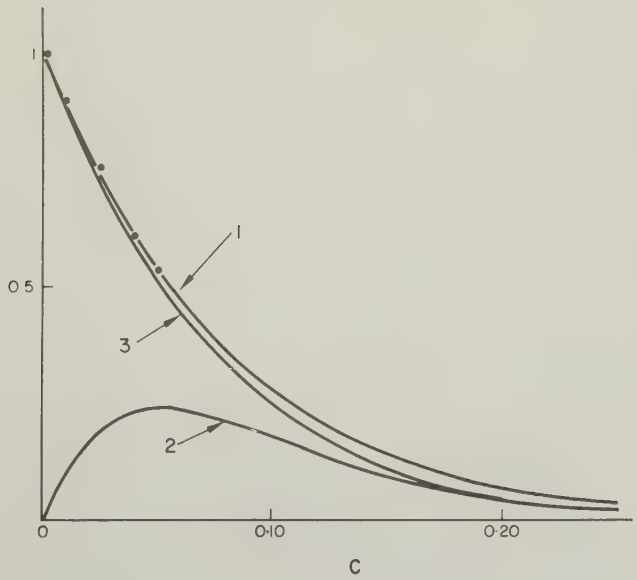


Fig. 3. Fraction of isolated $Fe^{2+}$ ions (curve 1) and of pairs (curve 2) statistically distributed in ZnS as a function of impurity concentration (atomic per cent). The experimental points represent the area of the central part relative to the total absorption in the Mössbauer spectra as fitted with a computer. Curve 3 presents the fraction of paired ions relative to the total number of non-isolated impurities.

pairs as is reflected by curve 3 in Fig. 3. At higher concentrations accumulations of 3 and more iron impurities become more frequent and, dominating the pairs, they cause a noticeable line broadening of the doublet lines in the Mössbauer spectrum.

*Interpretation of results for isolated* $Fe^{2+}$

The trigonal component in the crystal field in wurtzite cannot split the orbitally two-fold degenerate $E_g$ ground state. The wave functions depend on the parameter $\Theta$ (Fig. 4) connected with the splitting $\delta_t$ in a trigonal field of the $T_{2g}$ state by [11]

$$\sin\Theta \simeq \frac{1}{\sqrt{3}}\left(1+\frac{2}{3}\frac{\delta_t}{\Delta}\right) \text{ where}$$

$\Delta$ is the cubic field splitting. The axial electric field gradient created by the $3d^6$ electron configuration in presence of a trigonal field is identical for the two wave functions subtending $E_g$ and equals

$$V_{zz} = \frac{2}{21}|e|\langle r^{-3}\rangle_{3d}\langle 3L_z^2 - L(L+1)\rangle =$$
$$= \frac{4}{7}|e|\langle r^{-3}\rangle_{3d}\frac{2}{3}\frac{\delta_t}{\Delta}.$$

This corresponds to a temperature independent quadrupole splitting of

$$\Delta E_t = \Delta E_0 \frac{2}{3}\frac{\delta_t}{\Delta}, \text{ with } \Delta E_0 \simeq 3 \text{ mm/s}.$$

Taking the experimental line width measured in the most diluted samples of ZnS and CdS

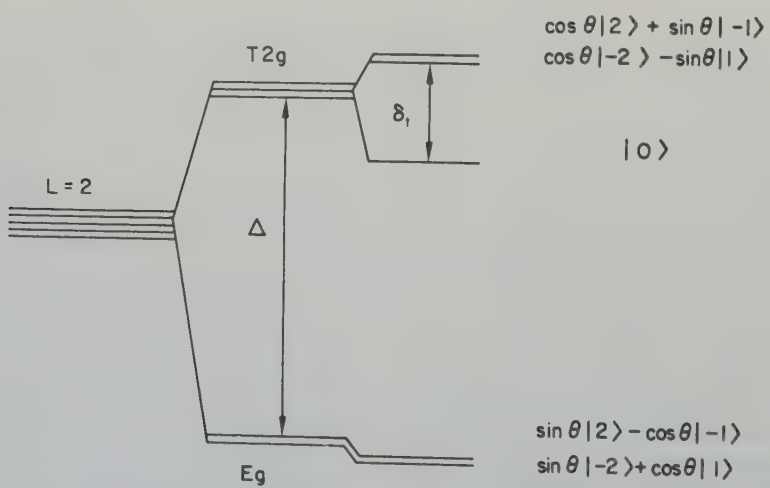


Fig. 4. Scheme of orbital electronic levels of $Fe^{2+}(^5D)$ in tetrahedral cubic environment in presence of a small trigonal distortion.

wurtzite at room temperature one can establish an upper limit of 0·06 mm/s for $\Delta E_t$ leading to a value of $\delta_t/\Delta$ smaller than 3 per cent. The effect on the wave functions of such a small trigonal crystal field is negligible. We may therefore assume a cubic crystal field in blende as well as in wurtzite unless additional distortions must be taken into account. The orbital doublet $E_g$ is consequently affected only by a second order spin-orbit interaction. This causes a splitting into 5 equally spaced levels[12] which lead to zero electric field gradient each.

The absence of localized static Jahn–Teller distortions in the environment of very diluted isolated $Fe^{3+}$ ions in the blende and wurtzite structure is confirmed by the missing or very small quadrupole interaction (spectra for $c = 0{\cdot}002$ in Fig. 2). This result is not surprising if one takes account of the weak Jahn–Teller anisotropy associated with an isolated tetrahedral complex containing $Fe^{2+}$ as calculated by Goodenough[1]. Insufficient for being attributed to static Jahn–Teller distortions, the line broadening observed at very low temperatures and originating in quadrupole interaction reflects the influence of local strain. These strains lead to small splittings $\delta$ of the orbital doublet $E_g$, varying from one lattice site to the other. This assumption is supported by the following observations:

(a) The broadening of the central part of the spectrum increases with iron concentration, in other words with the number of impurities present in the neighborhood beyond the shell of nearest metal neighbors. Now the impurities are likely to introduce strains into the lattice. At equal concentrations the line broadening is more pronounced in CdS than in ZnS, probably due to the fact that the ionic radius of $Fe^{2+}$ differs more from that of $Cd^{2+}$ than from that of $Zn^{2+}$.

(b) The strains produced artificially by using an adhesive cement (like araldite) generate a considerable broadening at low temperature; so a kind of splitting similar to that observed at 4·2°K for $c = 0{\cdot}04$ (Fig. 2) is induced on samples with a much lower iron concentration.

(c) Simple calculations of quadrupolar interactions assuming only tetragonal distortions[13] are consistent with the broadening observed at low temperature in the central part of the Mössbauer spectra, if we suppose that the tetragonal field splitting $\delta$ of the orbital ground state $E_g$ ranges between zero and

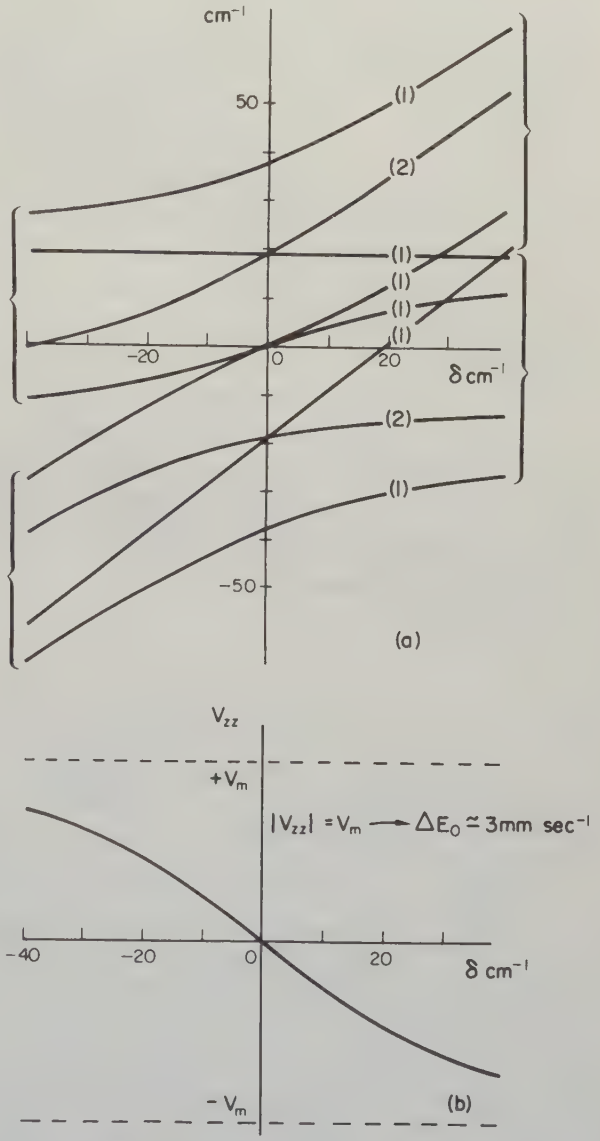


Fig. 5. Change of spin-orbit levels of $E_g$ (5a) and of the principal component $V_{zz}$ of the EFG produced by the lowest lying level (5b) as a function of splitting $\delta$ induced by a tetragonal field. The order of degeneracy of each level is indicated by the number in parenthesis.

some 10 $cm^{-1}$: the Fig. 5a shows the variation of the spin-orbit levels of $E_g$ calculated vs. $\delta$, and the Fig. 5b gives the corresponding component $V_{zz}$ of the electric field gradient calculated for the lowest level which, practically, is the only one populated at 4·2°K [in these calculations the spin-orbit splitting in a cubic field, $2D = 6((\lambda^2/\Delta) + \rho)$ [11] ($\lambda$ being the spin-orbit coupling and $\rho$ the spin-spin interaction) was taken to be 19 $cm^{-1}$; the positive sign of $\delta$ in Fig. 5 corresponds to the case where the ground state orbital function is $L_z = 0$]. For small values of $|\delta|$ ($|\delta| \leq 15\ cm^{-1}$) $V_{zz}$ is found to be almost proportional to $\delta$ leading to a quadrupole splitting $\Delta E_0$ of the order of 0·75 mm/s for $|\delta| = 10\ cm^{-1}$. These values can be regarded as an estimate of the average effects produced by strains which the isolated $Fe^{2+}$ ions are 'feeling' in ZnS wurtzite with a 4 per cent iron admixture (spectra in Fig. 2). In addition Fig. 5a shows that the existence of an orbital level splitting $|\delta|$ of this order of magnitude does not disturb the spin-orbit levels of $E_g$ in a manner inconsistent with the optical absorption spectra obtained by Slack *et al.* in cubic ZnS [8]. On the other hand a splitting of this size could account for the line broadening observed in their spectrum for the sample which had the biggest iron content. Finally,

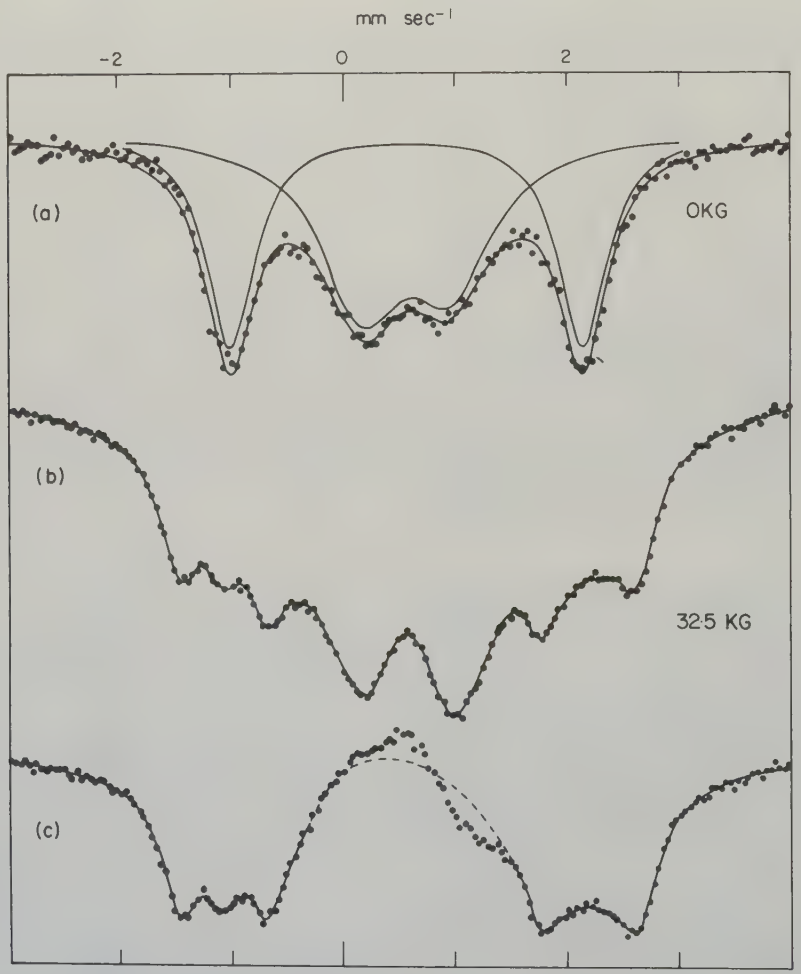


Fig. 6. ZnS würtzite: iron concentration $c = 5\%$. Mössbauer spectra at 4·2°K without external field (a), with a longitudinal magnetic field of 32·5 kOe (b). (c) is deduced from (b) by subtracting the central part of (a).

no change of the Mössbauer spectrum could be found between 4·2 and 1·4°K obviously excluding any hypothesis of low frequency vibrations responsible for line broadening at low temperature.

*Fundamentals of interpretation concerning the results for* $Fe^{2+}$ *ion pairs*

The observed quadrupole interaction in the case of $Fe^{2+}$ ion pairs implies that the orbital degeneracy of the doublet $E_g$ is lifted. As long as the energy separation $\delta$ between the electronic orbital singlets is small relative to the cubic field splitting $\Delta$ the wave function of the ground state can be written in the form

$$|L_z\rangle = \cos\varphi\,|0\rangle + \sin\varphi\,\frac{|2\rangle + |-2\rangle}{\sqrt{2}}$$

with the quantization axis chosen parallel to a twofold axis of the tetrahedron.

The calculation shows that, neglecting spin-orbit coupling, the quadrupole splitting $\Delta E$ originating in the EFG due to the $3d$ electrons is independent of the parameter $\varphi$ and depends on temperature according to

$$\Delta E \simeq \left(\frac{e^2Q}{2h}\right)\cdot\frac{4}{7}\langle r^{-3}\rangle\tanh\frac{\delta}{2kT}$$

(where $Q$ is the quadrupolar moment of the 14·4 keV state of $^{57}Fe$)

$$= \Delta E_0 \tanh\frac{\delta}{2kT} \quad (\Delta E_0 \simeq 3\ \text{mm/s})$$

and that the asymmetry parameter $\eta$ of the EFG is given by

$$|\eta| = \sqrt{3}\,|\tan 2\varphi|.$$

In Table 1 the isomer shifts and the values $\Delta E$ of the quadrupole splitting are given for different temperatures at low iron concentrations for which the doublet is mainly to be attributed to $Fe^{2+}$ ion pairs. The corresponding values for $\delta$ derived from the previous equation are respectively $105 \pm 5$ $cm^{-1}$ for $Fe^{2+}$ in ZnS blende or wurtzite and $67 \pm 10$ $cm^{-1}$ for $Fe^{2+}$ in CdS wurtzite. These values are not much larger than the spin-orbit splitting and can only be considered as an order of magnitude estimate due to the approximations made in the calculation.

The observation of the Mössbauer spectra of polycrystalline samples in an external magnetic field enables us to determine the sign of the principal component of the EFG as well as an order of magnitude estimate of

*Table* 1. *Results for pairs of impurities in* ZnS *and* CdS

| Host lattice and type of pairs | Isomer shift [mm/s] at 300°K. Source: $^{57}Co$ in copper | Quadrupole splitting of the doublet $\Delta E$ [mm/s] 300°K | 77°K | 4·2°K | Orbital splitting* of $E_g$ $\delta$[$cm^{-1}$] |
|---|---|---|---|---|---|
| ZnS blende: $C_{Fe} = 1$ to 5% (pairs Fe–Fe) | $+0.43 \pm 0.03$ | $0.60 \pm 0.10$ | $2.40 \pm 0.05$ | $3.19 \pm 0.05$ | $105 \pm 5$ |
| ZnS wurtzite: $C_{Fe} = 1$ to 5% (pairs Fe–Fe) | $+0.46 \pm 0.03$ | $0.56 \pm 0.10$ | $2.38 \pm 0.05$ | $3.19 \pm 0.05$ | $105 \pm 5$ |
| CdS wurtzite: $C_{Fe} = 1$ to 5% (pairs Fe–Fe) | $+0.48 \pm 0.03$ | $0.57 \pm 0.10$ | $1.60 \pm 0.20$ | $2.86 \pm 0.10$ | $67 \pm 10$ |
| ZnS wurtzite $C_{Fe} = 0.5\%$, $C_{Cd} = 5\%$ (pairs Fe–Cd) | $+0.44 \pm 0.03$ | $1.15 \pm 0.05$ | $2.90 \pm 0.05$ | $3.24 \pm 0.05$ | $156 \pm 5$ |
| CdS wurtzite $C_{Fe} = 0.5\%$, $C_{Zn} = 5\%$ (pairs Fe–Zn) | $+0.50 \pm 0.03$ | $0.85 \pm 0.05$ | $2.70 \pm 0.05$ | $3.12 \pm 0.05$ | $139 \pm 5$ |

*$\delta$ has been calculated by the approximation formula $\Delta E = \Delta E_0 \tanh(\delta/2kT)$.

the asymmetry parameter $\eta$[14]. Such a measurement has been performed at 4·2°K in ZnS blende and wurtzite. An analysis, however, was not possible in the case of CdS because of the modest separation between the two superimposed parts of the spectra. The results obtained for $Fe^{2+}$ ion pairs in ZnS are the following:

(a) $V_{zz}$ is positive in ZnS blende and wurtzite.

(b) One can establish an upper limit of about 0·5 for $\eta$ in ZnS wurtzite. Because of the lower resolution it is difficult to fix such a limit in the case of blende.

(c) No internal magnetic field induced by an external field of 30 kOe at 4·2°K can be detected by the technique used here. This demonstrates the smallness or absence of susceptibility effects under these conditions.

As first approach let us assume $\eta = 0$. This corresponds to a tetragonal distortion of the environment of the $Fe^{2+}$ pairs. The orbital ground state is $|L_z\rangle = (1/\sqrt{2})(|2\rangle + |-2\rangle)$ as in $FeV_2O_4$[15]. Within the spin Hamiltonian concept such a situation would lead to $\mathcal{H}_s = D S_z^2$ with $D < 0$ and $|D| \simeq 10$ $cm^{-1}$, favoring an axial magnetic anisotropy. Hence the ground state should be magnetic ($S_z = \pm 2$) and induce, under the previous experimental conditions, an internal magnetic field. At all sites where the external magnetic field is parallel to the $z$ axis this field would be almost saturated at 4·2°K ranging about 100 kOe as in $FeV_2O_4$ and in $ZnCr_2O_4$ or $MgCr_2O_4$ with $Fe^{2+}$ incorporated substitutionally[16]. The non-existence of susceptibility effects in the present case is probably due to an antiferromagnetic exchange coupling between the two ions forming pairs as for $Mn^{2+}$ pairs in ZnS and CdS[17, 18].

In Fig. 7 the arrangements of the ion pairs in the lattice of ZnS of CdS are shown. It appears that there is one atom of the two tetrahedrons of sulphur neighbors in common. In the blende structure (Fig. 7a) the two tetrahedrons result from each other by translation. In wurtzite exist two different arrangements, that of Fig. 7a and that of Fig. 7b. The configuration of Fig. 7b corresponds to iron ions associated in pairs but not in the same plane perpendicular to a trigonal axis as in Fig. 7a. In this case the tetrahedrons can be transformed in each other by translation followed by a rotation of 60° about the trigonal axis through the common corner. The configuration of Fig. 7a contains an axis of

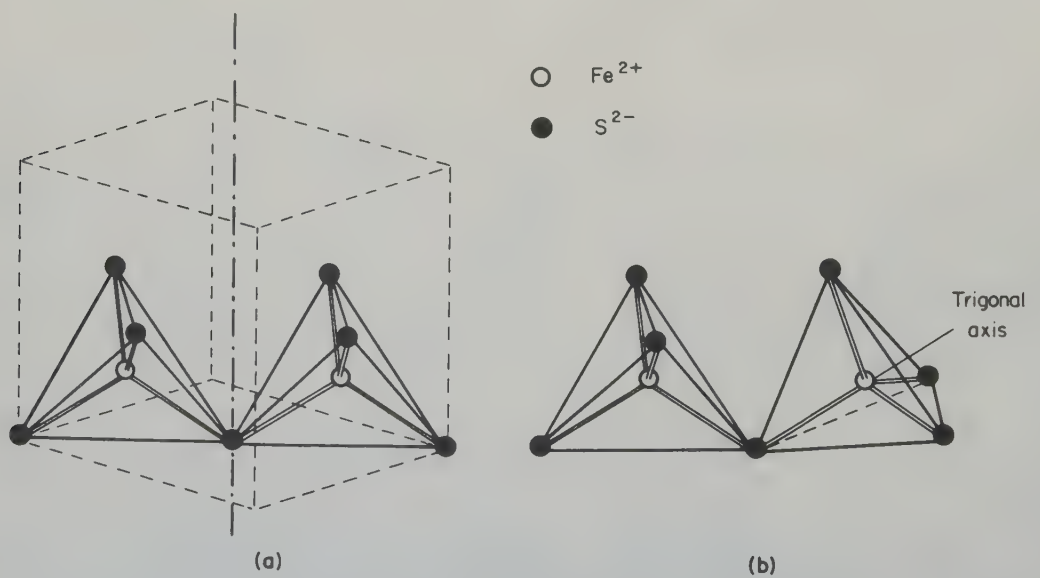


Fig. 7. Arrangement of pairs in the blende and wurtzite structures. (blende: 7a; wurtzite: 7a and 7b).

symmetry of order 2 parallel to an axis of order 4 of the cubic lattice. This could constitute a direction of quadratic distortion common to each iron in the pair. Such an axis does not exist in Fig. 7b.

At present status of experimental work it is difficult to make any conclusions concerning the role played by the Jahn–Teller effect. The origin of local distortions, which have been deduced from the Mössbauer spectra in the case of ion pairs is not cleared. A theoretical investigation of vibrations of the complex formed by such pairs and their environment has to our knowledge not yet been performed. On the other hand we have observed an electronic splitting of about 150 $cm^{-1}$ in the $Fe^{2+}$ ion ground state when the pairs were formed by $Fe^{2+}$ and another impurity as partner not being a Jahn–Teller ion ($Cd^{2+}$ in ZnS or $Zn^{2+}$ in CdS). The compounds $(Zn_{0.945}\,Cd_{0.05}\,Fe_{0.005})S$ and $(Cd_{0.945}\,Zn_{0.05}\,Fe_{0.005})S$ have been prepared to study the pairs Fe–Cd in ZnS and Fe–Zn in CdS. The results are given in Table 1. One realizes that a local distortion from cubic symmetry cannot be excluded even in absence of a Jahn–Teller effect, if a second impurity is replacing a next metal neighbor of the host lattice. At first glance one would expect a simple volume effect. This, however, does not seem to be the only possible effect, since the pairs Fe–Fe and Fe–Zn in the CdS lattice show considerably different splitting values $\delta$ (67 and 139 $cm^{-1}$) although the ionic radii of $Zn^{2+}$ and $Fe^{2+}$ are almost equal compared to the very different radius of $Cd^{2+}$. The weakness of Mössbauer absorption (because they are very diluted in iron) in the two compounds containing the mixed pairs Fe–Zn and Fe–Cd has as yet not permitted their study in an external magnetic field.

Finally let us mention briefly the study we have performed with a $^{57}Co$ source in cubic ZnS. Room temperature spectrum exhibits a narrow line the isomer shift of which is the same as for $Fe^{2+}$ in ZnS absorbers. At 78°K the line becomes broad ($\Gamma_{exp} \simeq 1$ mm/s) as observed in hexagonal ZnS[6]; at lower temperature such as 4·2°K we obtained a very broad doubly peaked absorption with some lateral wings, indicating a spread of $\delta$ values up to several tens of $cm^{-1}$ probably connected with strains or defects in our sample.

*Conclusions and suggestions*

The Mössbauer study of highly diluted iron impurities in ZnS and CdS lattices has failed to reveal any static Jahn–Teller distortion of the tetrahedral surroundings of the $Fe^{2+}$ ions. On the other hand vicinity effects between one $Fe^{2+}$ ion and another impurity have been observed. These effects manifest themselves very differently on $Fe^{2+}$ when the two atoms are or are not next nearest metallic neighbours. The related electronic splittings $\delta$ are typically of the order of 100 $cm^{-1}$ in the first and 10 $cm^{-1}$ in the second case. In the first situation only there is a common anion to the two tetrahedral sites of impurities, and thus this common anion $S^{2-}$ seems to be of primordial importance for the appearance of the strong local distortions observed around $Fe^{2+}$ paired with another impurity in ZnS and CdS.

It would be interesting to test if the above conclusions hold for $Fe^{2+}$ impurities incorporated into tetrahedral cubic sites in other host lattices, such as spinels for example. As for diluted $Fe^{2+}$ impurities in *A* sites of normal cubic spinels, some results suggest also the absence of local static Jahn–Teller effect: $ZnCr_2O_4$ and $MgCr_2O_4$ doped with 3% $Fe^{2+}$ exhibit only a broadened Mössbauer line near 20°K, above their Néel temperatures ($T_N \simeq$ 10–14°K)[16], and preliminary results we have obtained with $Fe^{2+}$ doped $ZnAl_2O_4$ samples indicate a spread of the electronic splitting $\delta$ in the range 0–20 $cm^{-1}$[19]. In synthetic samples of $Fe^{2+}$ doped $MgAl_2O_4$ however, Ono *et al.*[20] have observed a large quadrupolar interaction, as in $FeAl_2O_4$. But one must point out that a small degree of inversion in the spinel host lattice in expected to give drastic quadrupolar effects

on $Fe^{2+}$ ions in *A* sites, because the charge defects which occur in the cation distribution; such an assumption, which is evoked [21, 22] to account for the large quadrupolar splitting observed in cubic $FeAl_2O_4$[20, 23], might well be also responsible for the same behaviour of $Fe^{2+}$ impurities in synthetic $MgAl_2O_4$; further a better normality in the cation distribution could explain the different behaviour of natural $MgAl_2O_4$ samples[24].

It may be mentioned that, contrary to the blende and wurtzite structures, adjacent tetrahedral surroundings do not have an anion in common in the spinel lattice. So it would be useful to check if $Fe^{2+}$ pairs located at adjacent *A* sites in cubic spinels give a quadrupolar interaction considerably lower than in ZnS or CdS.

*Acknowledgement*—We would like to express our gratitude to Mme F. Hartmann-Boutron for many comments and discussions which were very useful for us in the course of this work.

## REFERENCES

1. GOODENOUGH J. B., *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 151 (1964).
2. WYCKOFF R. W. G., *Crystal Structures*, Ed. 2, p. 108 Interscience Publ. New York (1963).
3. BIRMAN J. L., *Phys. Rev.* **109**, 810 (1958).
4. MORIGAKI K., *J. phys. Soc. Japan* **19**, 187 (1964).
5. MARFUNIN A. S. and MKRTCHYAN A. R., *Geokhimya* **10**, 1094 (1967) and BORSHAGOVSKII B. V. *et al.*, *Izv. akad. nauk. SSSR. Ser. Khim.* 1267 (1968).
6. BELOZERSKII G. N., NEMILOV Y. A., TOMILOV S. B. and SHEDCHJKOV A. V., *Soviet Phys. Solid State* **8**, 485 (1966).
7. SLACK G. A., HAM F. S. and CHRENKO R. M., *Phys. Rev.* **152**, 376 (1966).
8. SLACK G. A., ROBERTS S. and HAM F. S., *Phys. Rev.* **155**, 170 (1967).
9. HAM F. S., *Phys. Rev.* **138**, A1727 (1965).
10. KREITMAN M. M. and BARNETT D. L., *J. chem. Phys.* **43**, 364 (1965).
11. VARRET F. and HARTMANN-BOUTRON F., *Ann. Phys.* **3**, 157 (1968).
12. LOW W. and WEGER M., *Phys. Rev.* **118**, 1119 (1960).
13. HARTMANN-BOUTRON F., Private communication.
14. COLLINS R. L. and TRAVIS J. C., *Mössbauer Effect Methodology* (Edited by I. J. Gruverman) Vol. 3, p. 123, Plenum Press, New York (1967).
15. HARTMANN-BOUTRON F. and IMBERT P., *J. appl. Phys.* **39**, 775 (1968).
16. VARRET F., GERARD A., HARTMANN-BOUTRON F., IMBERT P. and KLEINBERGER R., *Proc. Conf. Appl. Mössbauer Effect*, Tihany 1969; to be published.
17. BRUMAGE W. H., YARGER C. R. and LIN C. C., *Phys. Rev.* **133**, A765 (1964).
18. KREITMAN M. M., MILFORD F. J., KENAN R. P. and DAUNT J. G., *Phys. Rev.* **144**, 367 (1966).
19. GERARD A., IMBERT P., PRANGE H. and VARRET F. To be published.
20. ONO K., ITO A. and SYONO Y., *Phys. Lett.* **19**, 620 (1966).
21. TANAKA M., TOKORO T. and AIYAMA Y., *J. phys. Soc. Japan* **21**, 262 (1966).
22. MATHUR H. B., SINHA A. P. B. and YAGNIK C. M., *Indian J. Pure appl. Phys.* **5**, 155 (1967).
23. ROSSITER M. J., *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 775 (1965).
24. ONO K., CHANDLER L. and ITO A., *Phys. Lett.* **24A**, 273 (1967).